АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXX

8
ВЫПУСК

АВГУСТ
1956

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Адрес редакции: Москва, Подсосенский пер., 21

ОБ ИЗМЕНЕНИИ ЭНТРОПИИ ПРИ ИОННЫХ РЕАКЦИЯХ В РАСТВОРАХ

К. Б. Яцимирский

За последние годы накопился довольно значительный материал по термодинамике ионных реакций в растворах.

Некоторые частные случаи изменения энтропии при ионных реакциях были рассмотрены нами ранее [1, 2]. Было показано, что при однотипных реакциях комплексообразования в водных растворах изменение энтропии остается примерно постоянным.

Недавно Латимер и Джолли [3] сделали попытку теоретически истолковать данные по изменению энтропии при реакциях комплексообразования. По мнению этих авторов, изменение энтропии при реакциях комплексообразования может быть расчленено на два слагаемых: изменение энтропии, связанное с заменой молекул воды на координируемые частицы, и изменение энтропии, связанное с изменением заряда. Для иллюстрации этих положений приводится лишь несколько примеров.

Рассматривая изменение энтропии при образовании аммиачных комплексов, Файф [4] считал, что к этому случаю в известной степени применимы взгляды Улиха [5]; изменение энтропии при присоединении каждой молекулы аммиака должно быть постоянным и равным разности энтропий плавления NH_3 и H_2O.

Более детальное знакомство с литературой показывает, что эти теоретические взгляды находятся в противоречии с большим числом фактов. Так, например, при последовательном присоединении молекул нейтральных аддендов (аммиака, этилендиамина и др.) к центральному иону не происходит изменения заряда, и присоединение каждой новой частицы должно характеризоваться одним и тем же изменением энтропии. Многочисленные экспериментальные данные [6—8] показывают, что в действительности такого постоянства изменения энтропии не наблюдается. Каждая новая частица присоединяется со все уменьшающимися значениями ΔS.

В настоящее время наиболее полные и точные данные имеются по константам равновесия ионных реакций. На основании этих данных может быть вычислено изменение термодинамического потенциала для нескольких сотен реакций.

Значительно меньше приводится данных по тепловым эффектам ионных реакций. Многочисленные фигурирующие в литературе значения изменения энтальпии получены косвенным путем на основании изучения зависимости величины констант равновесия от температуры. Эти цифры следует использовать с большой осторожностью. Примеры несоответствия полученных таким путем значений тепловых эффектов опытным данным приводились нами ранее [2]. Число таких примеров можно было бы значительно увеличить [9].

Точность вычисления изменения энтропии ΔS сильно зависит от точности определения теплового эффекта. Во всех случаях мы отдавали предпочтение значениям, полученным прямыми калориметрическими измерениями, а из величин, полученных косвенным путем, отбирали наиболее достоверные, основанные на изучении величины константы равновесия при возможно большем числе температур.

Изменение энтропии при ионных реакциях зависит также от ионной силы раствора. Во всех случаях приводятся изменения энтропии при нулевой ионной силе или постоянном ее значении для сравниваемой группы реакций.

В случае одновременного протекания в системе нескольких реакций (например, при ступенчатой диссоциации, ступенчатом комплексообразовании и т. д.) необходимо проводить серию калориметрических измерений. Это обстоятельство не было учтено Файфом [4], допустившим явные ошибки в интерпретации полученных данных.

Теплоты смешения растворов солей с молярным раствором аммиака автор [4] принял за теплоты образования отдельных комплексных ионов ($[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, $[Cd(NH_3)_6]^{2+}$ и т. д.) в растворе. В действительности в таком растворе в большинстве случаев содержится смесь комплексных ионов (например: $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ $[Cu(NH_3)_3]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ и $[Ni(NH_3)_5]^{2+}$ и т. д.). В случае же солей магния и лития комплексообразование проходит вообще неполностью, и в растворе находится значительная доля простых ионов. Лишь в случае солей серебра, цинка и кадмия в изучаемых растворах преобладают ионы определенных типов $[Ag(NH_3)_3^+$, $Zn(NH_3)_4^{2+}$ и $Cd(NH_3)_4^{2+}]$.

Н. И. Кобозев [10] установил, что изменение энтропии при реакциях с участием газообразных частиц пропорционально изменению числа молей газообразных реагентов; коэффициент пропорциональности составляет 22 (точнее, 22,5).

Правило Кобозева, повидимому, применимо не только к реакциям между молекулами, но и к реакциям с участием газообразных ионов. В табл. 1, составленной по данным [11, 12], приводятся примеры таких реакций. Видно, что изменение энтропии и в случае ионных реакций в газовой фазе пропорционально изменению числа молей; коэффициент пропорциональности при этом колеблется от 17 до 23.

Таблица 1

Изменение энтропии при реакциях с участием газообразных ионов

Уравнения реакций	ΔS
$H^+ + F^- = HF$	—19,3
$H^+ + Cl^- = HCl$	—18,0
$H^+ + Br^- = HBr$	—17,6
$H^+ + J^- = HJ$	—17,1
$Hg^{2+} + 2Cl^- = HgCl_2$	—44,9
$Hg^{2+} + 2Br^- = HgBr_2$	—45,4

Таблица 2

Изменение энтропии при реакциях в водном растворе

Уравнения реакций	ΔS, вычисленное по уравнению (1)	ΔS, найденное
$H^+ + F^- = HF$	15	17,8
$H^+ + OH^- = HOH$	17	18,9
$NH_3 + H^+ = NH_4^+$	0	0,5
$H^+ + HS^- = H_2S$	12	14,5
$Hg^{2+} + 2Cl^- = HgCl_2$	18	17
$Hg^{2+} + 2Br^- = HgBr_2$	5	4

Правило Кобозева не может быть непосредственно применено для расчета изменения энтропии при ионных реакциях в растворах, так как в нем не учитывается изменение энтропии вследствие процессов сольватации и десольватации реагирующих частиц.

Реакцию в растворе можно расчленить на следующие этапы:

1) десольватацию частиц, вступающих в реакцию;

2) реакцию между десольватированными частицами (изменение энтропии здесь должно подчиняться правилу Кобозева);

3) сольватацию продуктов реакции.

Для изменения энтропии при ионной реакции, таким образом, получается следующее уравнение:

$$\Delta S = 22\Delta n + \Delta S_h, \quad (1)$$

где Δn — уменьшение числа молей в реакции, а ΔS_h — разность между энтропией сольватации частиц, образующихся при реакции и исходных.

На основании литературных данных для энтропий гидратации ионов и молекул [11—13] мы вычислили по уравнению (1) изменение энтропии для ряда реакций и сопоставили полученные данные с опытными (табл. 2).

Во всех случаях наблюдается удовлетворительное совпадение между вычисленными и опытными значениями. К сожалению, в литературе приводится весьма ограниченное число данных по энтропиям гидратации молекул и многоатомных ионов, и поэтому возможность применения уравнения (1) в настоящее время ограничена.

Между величиной энтропии гидратации и теплотой гидратации данной частицы должна существовать связь, на наличие которой имеются указания в литературе [14]. Изменение энтропии иона при переносе его из пустоты в раствор связано прежде всего с интенсивностью взаимодействия иона с молекулами растворителя, с изменениями, претерпеваемыми молекулами растворителя при ориентации их вокруг ионов. Интенсивност

такого взаимодействия до известной степени может быть охарактеризована теплотой гидратации.

На рисунке нанесены энтропии гидратации ионов с обратным знаком в зависимости от теплот гидратации *.

Все точки располагаются около одной прямой, выражаемой уравнением:

$$S_h = 7 + 0{,}1\,L. \quad (2)$$

Здесь S_h — энтропия гидратации, а L — теплота гидратации.

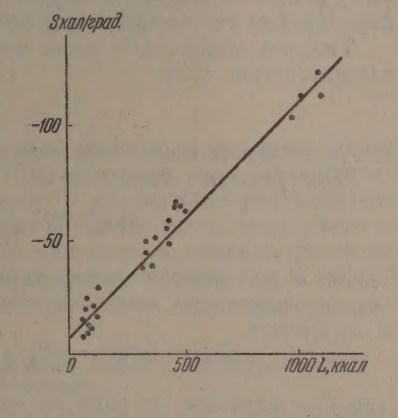
Разброс точек около прямой довольно значительный, и поэтому уравнение (2) следует рассматривать как весьма приближенное.

Алгебраическая сумма энтропий гидратации может быть выражена следующим образом:

$$\Delta S_h = 7\,\Delta n + 0{,}1\,\Delta L, \quad (3)$$

где ΔL — разность теплот гидратации исходных частиц и образующихся при реакции.

В уравнении (1) разность энтропий сольватации может быть заменена разностью теплот сольватации с соответствующим коэффициентом пропорциональности; при этом, однако, оказывается, что в уравнение для вычисления изменения энтропии необходимо ввести еще один небольшой поправочный член. Наличие дополнительного члена связано, повидимому, с тем обстоятельством, что энтропия сольватации многоатомных ионов лишь весьма приближенно оценивается по простейшему уравнению (2) и, как правило, превосходит вычисленные значения по абсолютной величине.



Это объясняется тем, что при переносе многоатомного иона из газовой фазы в раствор происходит затормаживание его свободного вращения.

Наиболее общая форма уравнения для вычисления изменения энтропии при ионных реакциях запишется в виде:

$$\Delta S = 0{,}1\,\Delta L - 15\,\Delta n - 3. \quad (4)$$

В табл. 3 приводятся для сравнения опытные данные [2, 6, 15, 16, 17] и вычисленные по уравнению (4).

Таблица 3

Изменение энтропии при реакциях в водном растворе

Уравнения реакции	ΔS, вычисленное по уравнению (4)	ΔS, найденное	Уравнения реакции	ΔS, вычисленное по уравнению (4)	ΔS, найденное
$NH_3 + H^+ = NH_4^+$	2,0	0,5	$CO_3^{2-} + H^+ = HCO_3^-$	31,5	35,2
$HS^- + H^+ = H_2S$	15,6	14,5	$PO_4^{3-} + H^+ = HPO_4^{2-}$	39,4	42,7
$HCO_2^- + H^+ = HCOOH$	16,7	17,3	$Ag^+ + Cl^- = AgCl$	1,5	5
$F^- + H^+ = HF$	18,4	17,8	$Hg^{2+} + 2Cl^- = HgCl_2$	25	17
$OH^- + H^+ = H_2O$	18,9	18,9	$Hg^{2+} + 2Br^- = HgBr_2$	24	4
$SO_4^{2-} + H^+ = HSO_4^-$	25,8	26,2			

* Значения теплот гидратации ионов взяты из «Термохимии комплексных соединений» [15].

Хорошее совпадение вычисленных и опытных данных наблюдается толь-ко в наиболее простых случаях. Если в реакции участвует большое числ частиц или реагирующие частицы имеют сложное строение, то уравнени (4) может быть использовано лишь для весьма грубой качественной оценк изменения энтропии. Однако оно пригодно для оценки роли различны факторов, влияющих на изменение энтропии.

В уравнении (4) отражено действие двух факторов, изменяющих ве-личину ΔS, как правило, в противоположных направлениях:

1. Изменение числа частиц в процессе реакции (уменьшение числа частиц связано с уменьшением ΔS).

2. Изменение состояния молекул растворителя, связанное с изменение сольватации реагирующих частиц. Величина изменения интенсивност взаимодействия молекул растворителя с реагирующими частицами в пер-вом приближении определяется разностью теплот сольватации исходны и образующихся частиц. Положительное значение ΔL указывает на то, чт исходные частицы сольватирова ıы сильнее, чем образующиеся при реак-ции, в процессе реакции появляются свободные молекулы растворителя

Так как разность теплот сольватации исходных и образующихся части (ΔL) является одной из определяющих величин в изменении ΔS, то це-лесообразно рассмотреть факторы, влияющие на величину ΔL.

Теплота гидратации иона может быть приближенно выражена тако зависимостью [15]:

$$L_i = z_i^2 f_i, \qquad (5$$

где z_i — заряд иона, а f_i — функция радиуса иона *.

Для реакции типа:

$$MA_n^{(w-nx)} + A^{x-} = MA_{n+1}^{(w-nx-x)},$$

где w и x — соответственно заряды иона M^{w+} и аддeнда A^{x-}, разност теплот гидратации ионов выражается следующим образом:

$$\Delta L = 2x(w-nx) f_2 + x^2 \Delta f_{A,2} + (w-nx)^2 \Delta f_{1,2}, \qquad (6$$

где f_2 — функция от радиуса иона $MA_{n+1}^{(w-nx-x)}$, а $\Delta f_{A,2}$ и $\Delta f_{1,2}$ — разност функций от радиусов ионов A^{x-} и $MA_{n+1}^{(w-nx-x)}$ и соответственно $MA_n^{(w-n}$ и $MA_{n+1}^{(w-nx-x)}$.

Первый член правой части уравнения (6), как правило, значительн больше последнего и поэтому является определяющим для изменения ве-личины ΔL.

Из анализа уравнения (6) вытекают два вывода:

С увеличением заряда иона M^{w+} увеличивается и изменение энтр пии. Данные, приведенные в табл. 4, для разнообразных комплексов под тверждают этот вывод. Сравнительно высокая устойчивость галогениды комплексов железа, несмотря на то, что процесс их образования эндоте мичен, объясняется большим изменением энтропии.

Присоединение каждого нового адденда (увеличение n) сопрово дается уменьшающимся значением ΔS, а в ряде случаев, несмотря н уменьшение экзотермического теплового эффекта присоединения новы частиц к комплексному иону, устойчивость его уменьшается, что об ясняется действием энтропийного фактора. Указанная правильность ра пространяется, повидимому, и на комплексы с нейтральными аддендам ($x = 0$).

---

* В первом приближении $f_i = \dfrac{165{,}5}{r_i + l}$, где r_i — ионный радиус, а l — постоя ная величина.

Эти два вывода целиком применимы и к случаю диссоциации многоосновных кислот: диссоциация каждого последующего протона сопровождается уменьшающимся значением изменения энтропии (табл. 4).

Таблица 4

Влияние зарядов ионов на изменение энтропии

Реакция	Изменение энтропии ΔS	Реакция	Изменение энтропии ΔS
$Tl^+ + OH^- = TlOH$	5,1 [19]	$Tl^+ + SO_4^{2-} = TlSO_4^-$	5,5 [19]
$Ca^{2+} + OH^- = CaOH^+$	10,4 [19	$Ca^{2+} + SO_4^{2-} = CaSO_4$	16,1 [19]
$Fe^{3+} + OH^- = FeOH^{2+}$	50 [20]	$La^{3+} + SO_4^{2-} = LaSO_4^+$	26 [24]
$Tl^+ + Cl^- = TlCl$	—1,7 19]	$H_2PO_4^- + H^+ = H_3PO_4$	16,0 [25]
$Cd^{2+} + Cl^- = CdCl^+$	11,2 [21]	$HPO_4^{2-} + H^+ = H_2PO_4^-$	30,3 [25]
$Sn^{2+} + Cl^- = SnCl^+$	14 [18]	$PO_4^{3-} + H^+ = HPO_4^{2-}$	43 [25]
$Fe^{3+} + Cl^- = FeCl^{2+}$	25 [22]	$H_2Cit^- + H^+ = H_3Cit$*	11,0 [26]
$Sn^{2+} + Br^- = SnBr^+$	8,0 [23]	$HCit^{2-} + H^+ = H_2Cit^-$	19,8 [26]
$Fe^{3+} + Br^- = FeBr^{2+}$	23 [22]	$Cit^{3-} + H^+ = HCit^{2-}$	32 [26]

* H_3Cit — молекула лимонной кислоты

В уравнении (4) не учтены все факторы, влияющие на изменение энтропии при ионных реакциях в растворах. Так, например, если образующийся ион может образовать водородные связи с молекулами растворителя, то это приводит к уменьшению изменения энтропии вследствие дополнительной и неучитываемой уравнением (4) ориентации молекул растворителя. Примеры, иллюстрирующие это положение, приводятся в табл. 5.

Таблица 5

Влияние возможности образования водородных связей с молекулами воды на изменение энтропии

Реакция	Изменение энтропии ΔS	Реакция	Изменение энтропии ΔS
$(CH_3)_3N + H^+ = (CN_3)_3NH^+$	15,3 [16]	$(C_2H_5)_2NH + H^+ = (C_2H_5)_2NH_2^+$	7,2 [27]
$(CH_3)_2NH + H^+ = (CH_3)_2NH_2^+$	9,5 [16]	$C_2H_5NH_2 + H^+ = C_2H_5NH_3^+$	3,1 [27]
$CH_3NH_2 + H^+ = CH_3NH_3^+$	4,7 [16]	$CH_3COO^- + H^+ = CH_3COOH$	22,1 [16]
$NH_3 + H^+ = NH_4^+$	0,5 [16]	$CH_2ClCOO^- + H^+ = CH_2ClCOOH$	16,9 [16]
		$H_2NCH_2COO^- + H^+ = H_2NCH_2COOH$	9,2 [16]

По мере увеличения числа атомов водорода в ионах типа $NR_xH_{4-x}^+$ изменение энтропии уменьшается. Так, при образовании аминокислот изменение энтропии значительно меньше, чем при образовании соответствующих кислот, не образующих водородных связей с растворителем.

Существенное влияние на изменение энтропии должна оказывать форма образующихся частиц, а для сложных молекул и ионов — изменение колебательной составляющей ΔS при соответствующих реакциях.

Изменение энтропии при ионных реакциях можно вычислить, исходя из уточненного правила постоянства изменения энтропии при однотипных реакциях.

Однотипными реакциями мы называем такие реакции, при которых ион данного заряда реагирует с одним и тем же числом одних и тех же частиц, образуя аналогичные продукты реакции:

$$R + n\,A = RA_n.$$

Заряд иона R, n и A одинаковы для всей рассматриваемой группы реакций. Частицы RA_n также должны иметь одну и ту же геометрическую форму для всех рассматриваемых комплексов.

Уравнение (4) в этом случае имеет следующий вид:

$$\Delta S = 0{,}1\,(L_{\mathrm{R}} + n\,L_{\mathrm{A}} - L_{\mathrm{RA}_n}) - 15\,n - 3. \tag{7}$$

Учитывая, что теплоты гидратации частиц RA_n остаются примерно постоянными для всей группы реакций, и объединяя все постоянные величины, получаем для однотипных реакций

$$\Delta S = 0{,}1\,L_{\mathrm{R}} + B, \tag{8}$$

где B — постоянная величина:

$$B = 0{,}1\,(n\,L_{\mathrm{A}} - L_{\mathrm{RA}_n}) - 15\,n - 3.$$

В ряду однотипных реакций величина B должна сохранять удовлетворительное постоянство, так как факторы, вызывающие отклонения от уравнения (4) здесь также примерно постоянны.

Таблица 6

Константы B уравнения (5) для однотипных реакций в водном растворе

Схема реакций	R	ΔS	Значение B	Среднее значение B
$R^- + H^+ = RH$	F^-	17,8 [11]	6,5	7,1±0,5
	OH^-	18,9 [11]	7,3	
	HCO_2^-	17,3 [16]	7,9	
	HS^-	14,5 [11]	6,8	
$R^{2-} + H^+ = RH^-$	SO_4^{2-}	26,2 [11]	2,1	2,5±0,6
	SO_3^{2-}	29,6 [11]	3,5	
	CO_3^{2-}	35,2 [11]	2	
$R^{2+} + 2Cl^- = RCl_2$	Hg^{2+}	17 [2]	—27	—25±3
	Cd^{2+}	17 [2]	—27	
	Sn^{2+}	18,5 [18]	—20	
$R^{2+} + 4CN^- = R(CN)_4^{2-}$	Hg^{2+}	—10 [2]	—54	—55±1
	Zn^{2+}	— 7 [2]	—56	
$R^{2+} + 4J^- = RJ_4^{2-}$	Hg^{2+}	— 7 [2]	—51	—54±3
	Cd^{2+}	— 8 [2]	—52	
	Pb^{2+}	—23 [2]	—58	
$R^{2+} + 4NH_3 = R(NH_3)_4^{2+}$	Zn^{2+}	—14 [4]	—63	—63
	Cd^{2+}	—19 [4]	—63	
$M^{2+} + 3CSN_2H_4 = M(CSN_2H_4)_3^{2+}$	Cd^{2+}	—30 [28]	—74	—73±1
	Pb^{2+}	—36 [28]	—72	
$M^{2+} + Edta^{4-} = MEdta^{2-}$*	Mg^{2+}	52 [9]	6	4±3
	Mn^{2+}	41 [9]	—4	
	Co^{2+}	58 [9]	9	
	Ni^{2+}	55 [9]	5	
	Cu^{2+}	55 [9]	4	
	Zn^{2+}	55 [9]	6	
	Cd^{2+}	38 [9]	(—6)	
	Pb^{2+}	35 [9]	—1	

* $Edta^{4-}$ — этилендиаминтетраацетат-ион.

Если теплоты гидратации частиц R не отличаются существенно между собой, то изменение энтропии при однотипных реакциях остается примерно постоянным.

При наличии существенных различий в теплотах гидратации частиц R необходимо пользоваться уравнением (8).

В табл. 6 приводятся вычисленные нами значения константы *B* для ряда однотипных реакций. Небольшие колебания в вычисленных значениях свидетельствуют о пригодности уравнения (8) для сравнительно точного вычисления изменения энтропии при однотипных реакциях. Уравнение (8) уже использовалось для корреляции данных по константам нестойкости некоторых комплексов [29, 30].

ВЫВОДЫ

Для оценки изменения энтропии при ионных реакциях в водных растворах предложены уравнения, при решении которых необходимо знать либо энтропии гидратации участвующих в реакции частиц, либо их теплоты гидратации.

В случае однотипных реакций необходимо знать константы для данного ряда однотипных реакций. Вычислены константы для восьми рядов однотипных реакций. Рассмотрены важнейшие факторы, определяющие величину изменения энтропии при ионных реакциях в водных растворах.

Химико-технологический институт
Иваново

Поступила
14.IX.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Б. Яцимирский, Журн. физ. химии, 25, 221, 1951.
2. К. Б. Яцимирский и А. А. Асташева, Журн. физ. химии, 26, 239, 1952.
3. W. M. Latimer, W. L. Jolly, Journ. Amer. Chem. Soc., 75, 1548, 1953.
4. W. S. Fyfe, Journ. Chem. Soc., 2023, 1952.
5. H. Ulich, Zs. Electrochem., 36, 497, 1930.
6. F. Basolo, R. K. Murmann, Journ. Amer. Chem. Soc., 74, 5243, 1952.
7. К. Б. Яцимирский и З. М. Графова, Журн. общ. химии, 22, 1726, 1952.
8. К. Б. Яцимирский и З. М. Графова, Журн. общ. химии, 23, 717, 1953.
9. R. G. Charles, Journ. Amer. Chem. Soc., 76, 5854, 1954.
10. Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 22, 1002, 1948.
11. Термические константы неорганических веществ. Составители Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский, Б. К. Веселовский, Л. М. Шамовский, Л. Г. Ченцова и Б. Н. Анваер, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1949.
12. R. E. Powell, W. M. Latimer, Journ. Chem. Phys., 19, 1139, 1951.
13. H. S. Frank, M. W. Evans, Journ. Chem. Phys., 13, 507, 1945.
14. D. D. Eley, M. G. Evans, Trans. Farad. Soc., 34, 1093, 1938.
15. К. Б. Яцимирский, Термохимия комплексных соединений, Изд. АН СССР, М., 1951.
16. D. H. Everett, W. F. K. Wynne-Jones, Trans. Farad. Soc., 35, 1380, 1939.
17. C. E. Vanderzee, D. E. Rhodes, Journ. Amer. Chem. Soc., 74, 3552, 1952.
18. G. Carlson, J. Mc. Reinolds, F. H. Verhock, Journ. Amer. Chem. Soc., 67, 1334, 1945.
19. R. P. Bell, J. H. B. George, Trans. Farad. Soc., 49, 619, 1953.
20. M. G. Evans, P. George, N. Uri, Trans. Farad. Soc., 45, 360, 1949.
21. C. E. Vanderzee, H. J. Dawson Jr, Journ. Amer. Chem. Soc., 75, 5659, 1953.
22. E. Rabinowitch, W. H. Stockmayer, Journ. Amer. Chem. Soc., 64, 335, 1942.
23. C. E. Vanderzee, Journ. Amer. Chem. Soc., 74, 4806, 1952.
24. H. W. Jones, C. B. Monk, Trans. Farad. Soc., 48, 929, 1952.
25. K. S. Pitzer, Journ. Amer. Chem. Soc., 59, 2365, 1937.
26. R. J. Bates, D. G. Pinching, Journ. Amer. Chem. Soc., 71, 1274, 1949.
27. A. G. Evans, S. D. Hamann, Trans. Farad. Soc., 47, 34, 1951.
28. К. Б. Яцимирский и А. А. Асташева, Журн. физ. химии, 27, 1539, 1953.
29. К. Б. Яцимирский и Е. К. Золотарев, Журн. физ. химии, 28, 1292, 1954.
30. В. П. Васильев, Диссертация, Химико-технологический ин-т, Иваново, 1954.

О СОСТАВЕ РЖАВЧИНЫ, ОБРАЗУЮЩЕЙСЯ НА ЖЕЛЕЗЕ В КОНТАКТЕ С ВОДОЙ И ВОЗДУХОМ

И. В. Кротов

При выполнении работы мы пользовались главным образом химико-аналитическим и термографическим [1, 2] методами, которые позволяют получить ценные сведения о важнейших свойствах пленок на металлах.

Что касается состава ржавчины, образующейся на железе во влажном воздухе или при одновременном действии влажного воздуха и слоя влаги, то в этом отношении имеется ряд интересных данных. По данным Дунстана и его сотрудников [3], ржавчина, собранная со ржавых аппаратов в лаборатории, с железнодорожных рельсов, 30 лет находившихся вблизи моря, имела состав $Fe_2O_3 \cdot H_2O$. Вместе с тем, в ржавчине содержалось около 6,2% карбоната закисного железа в первом случае и около 3,25% закиси железа в последнем случае. Оба образца содержали от 1,01 до 1,17% водорода. Ратвинкел и Дрекслер [4] нашли, что конечными продуктами ржавления являются γ-FeOOH или Fe_3O_4. Дрекслер считает, что образование α-FeOOH или γ-FeOOH зависит от химической природы зародышей, около которых образуется ржавчина. Физическая структура ржавчины зависит от структуры FeOOH, и цвет определяется величиной зерен [3,4].

Согласно Шикорру [5] в свободной от растворенного воздуха воде образуется на железе черный слой:

$$Fe + 2H_2O = Fe(OH)_2 + 2H.$$

Шикорр [5] показал, что быстрое окисление гидрата закиси железа кислородом дает α-форму гидратированной окиси железа, в то время как медленное окисление дает сначала феррит закисного железа, который, в свою очередь, дает γ-форму гидратированной окиси железа (α- и γ-формы имеют состав FeOOH). Рентгеновский анализ показал, что α-форма кристаллографически идентична с минералом гетитом, а γ-форма — с минералом лепидокрокитом. Вообще говоря, обычная ржавчина есть агрегат частичек коллоидных размеров и не обнаруживает кристаллических плоскостей. Катс [3] также отождествляет ржавчину с γ-FeOOH.

Кариус [6] наблюдал присутствие магнетита в ржавчине, образовавшейся при коррозии железа в подкисленной воде и высушенной при комнатной температуре; γ-FeOOH получалась в составе ржавчины, если железо находилось в воде с pH от 5,5 до 6,6. Рентгеновский анализ показал, что интенсивность линий γ-FeOOH уменьшалась с увеличением щелочности воды. Кариус [6] установил также, что ржавчина, образовавшаяся в условиях ограниченного доступа кислорода, имеет черный цвет в относительно кислых растворах (pH от 3,5 до 7,2) и зеленый — в щелочных растворах (pH от 7,2 до 8,8). В дестиллированной, содержащей кислород воде, образуется зернистая магнитная окись железа при медленной диффузии ионов из пленки жидкости на металле в толщу раствора; при неравномерной быстрой диффузии ионов слой ржавчины состоит главным образом из гидратированной окиси железа ([3], стр. 433).

Ржавчина с течением времени становится темнее и плотнее, теряя при высыхании воду и образуя, по всей вероятности, окись железа [7]. Тенденция осадков гидратированных окислов железа становиться более компактными, менее гидратированными и более стабильными с течением времени является общим для них свойством [7].

По мнению Вернона [8], железо в воздухе, содержащем влагу и следы сернистого ангидрида, остается блестящим при постепенном увеличении влажности воздуха. При 60% относительной влажности имеется критическая точка, отвечающая ускорению коррозии. При 80% относительной влажности наблюдается вторая «критическая влажность», соответствующая дальнейшему ускорению коррозии. Первая критическая точка влажности отвечает такой адсорбции влаги, которая достаточна для протекания процесса ржавления в присутствии сернистого ангидрида. Роль влаги в атмосферной коррозии подробно исследована И. В. Кротовым, Г. Г. Ивановым и А. В. Соловьевым [9].

В работе В. А. Кистяковского и И. В. Кротова [10] дается детализация процесса кажущейся сухой коррозии, т. е. процесса обычного ржавления, с точки зрения фильмовой теории В. А. Кистяковского [11].

«Повидимому, нужно признать три стадии состояния пленки на поверхности железа. Первая стадия — это образование аморфного фильма в полном смысле этого слова,

однако имеющего структуру коллоидного типа. Это — та пленка, которая образуется мгновенно на оголенной поверхности железа в присутствии кислорода воздуха, благодаря электродинамическим процессам. Вторая стадия — это переход этой пленки в кажущуюся аморфную, фактически состоящую из кристалликов. Наконец, последняя стадия характеризуется образованием в такой пленке кристаллов

$$\alpha\text{- и } \gamma\text{-Fe}\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown OH\end{matrix} \text{ и } Fe_3O_4\text{».}$$

В связи с рассмотрением вопроса о составе ржавчины представляют большой интерес данные о находимых в природе окисях и гидратах окисей железа.

В работе Н. С. Курнакова и Е. Я. Роде [12] отмечается: «...не существует ряд гидратов окиси железа с разными определенными содержаниями воды. Единственно возможная существующая форма определенного состава—это моногидрат $Fe_2O_3 \cdot H_2O$. Он соответствует, по всей вероятности, природному гетиту и лепидокрокиту».

В справочнике [13] указывается на несколько гидратных форм окислов железа:

Эсмеральдит $Fe_2O_3 \cdot 4H_2O$.
Гетит $FeO_3 \cdot H_2O$.
Гидрогетит $3Fe_2O_3 \cdot 4H_2O$.
Лимнит $Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$.
Лимонит $2Fe_2O_3 \cdot H_2O$.
Турьит $2Fe_2O_3 \cdot H_2O$.

Н. С. Курнаков и Е. Я. Роде [14] отмечают, что обыкновенно принимают существование следующих минералов, являющихся определёнными гидратами окиси железа:

Ксантосидерит $Fe_2O_3 \cdot 2H_2O$.
Лимонит $Fe_2O_3 \cdot 1{,}5H_2O$.
Гидрогетит $Fe_2O_3 \cdot {}^4/_3\ H_2O$.
Гетит и лепидокрокит $Fe_2O_3 \cdot H_2O$.
Гидрогематит и турьит $Fe_2O_3 \cdot 0{,}5\ H_2O$.

Было доказано, что состав модификаций природного одноводного гидрата окиси железа должен быть характеризован формулами α-FeOOH и γ-FeOOH [15].

Из хода кривых нагревания и обезвоживания Н. С. Курнаков и Е. Я. Роде [14] сделали заключение, что содержащие гидраты окислов железа минералы, представляют собою ряд твердых растворов с различным содержанием воды, например, минерал α-$FeOOH_a$ — твердый раствор цеолитного типа в гетите. Это оспаривает Бем [16] на основе анализа рентгенограмм. Бем соглашается с мнением, что вода в гидрогетитах капиллярная или адсорбированная. Представляет интерес отношение гидратных форм окиси железа к нагреванию.

От 300 до 500° гель гидрата окиси железа становится почти безводным [17]; вместе с тем очень трудно гель посредством нагревания полностью обезводить. Легче протекает обезвоживание при кипячении $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ с водой или растворами солей под давлением.

У искусственного кристаллизованного $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ различаются те же α- и γ-формы, как и у природного. Кроме того, известен кристаллический гидрат окиси железа, который по его способу получения должен рассматриваться как псевдоморфный и так называемый «желтый гидрат окиси железа» [17]. При обезвоживании α-$Fe_2O_3 \cdot H_2O$ в воздухе при 100° вначале удаляется адсорбированная вода; содержание воды, отвечающее моногидрату, остается практически постоянным; при постепенном повышении температуры до 600° происходит превращение в α-Fe_2O_3. При нагревании с водой до 100—150° содержание воды не снижается ниже 11,2%.

При обезвоживании в сухом воздухе γ-$Fe_2O_3 \cdot H_2O$ (лепидокрокит) теряет воду легче, чем γ-$Fe_2O_3 \cdot H_2O$, и переходит сначала в γ-Fe_2O_3, а затем при более высоких температурах в α-Fe_2O_3 [17].

Виллиамс и Тьюлес [18] установили, что γ-FeOOH при нагревании переходит при 180° в γ-Fe_2O_3, а при 210° в α-Fe_2O_3. Резюмируя данные, полученные при термическом исследовании различных разновидностей природных гидрогетитов, Е. Я. Роде делает заключение [15], что гидраты γ-$FeOOH_{aq}$ разлагаются при более низкой температуре, чем гидраты α-FeOOH, а именно в интервале 173—178°. Для гидрогетитов этот интервал разложения доходит у некоторых образцов до 215°.

Н. С. Курнаков и Е. Я. Роде разделяют гидратные формы окиси железа на три группы: 1) определенные гидраты; 2) соединения цеолитного типа и твердые растворы; 3) аморфные коллоидные вещества.

Кривые обезвоживания и нагревания веществ для третьей группы представляются непрерывными в зависимости от состава и температуры [19].

Н. С. Курнаков и Е. Я. Роде [19] нашли экспериментально значения для температурных интервалов разложения моногидратов (гетитных остановок) при скорости нагрева от комнатной температуры до 420—440° в течение 15 мин. при навеске 2 *г* (см. таблицу).

Название	%H_2O	Температурные интервалы гетитной остановки, °C
Гетит	9,89	347—376
»	10,61	311—335
»	10,82	311—330
Лепидокрокит	10,80	333—364
»	11,22	323—356

Те же авторы установили, что в случае содержания в гидратной форме окиси же леза большего количества воды, чем это соответствует моногидрату, ее соответствую щих кривых нагревания, кроме гетитной остановки, ниже нее появляется перелом кри вой, связанный с началом непрерывного выделения воды. Этот перелом соответствуе началу разложения твердого раствора, по всей вероятности, воды в гетите.

Е. Я. Роде установил [15], что процесс разложения природного γ-FeOO может идти по схеме

$$\gamma\text{-FeOOH} \rightarrow \gamma\text{-}Fe_2O_3 \cdot \alpha\text{-}Fe_2O_3\ aq \rightarrow \alpha\text{-}Fe_2O_3$$

и по схеме

$$\gamma\text{-FeOOH} \rightarrow \alpha\text{-FeOOH} \rightarrow \alpha\text{-}Fe_2O_3\ aq \rightarrow \alpha\text{-}Fe_2O_3.$$

Из процессов, имеющих здесь место, с выделением тепла могут идти превращени γ-FeOOH в α-FeOOH и γ-Fe_2O_3 в α-Fe_2O_3. Необратимое превращение γ Fe_2O_3 → → α-Fe_2O_3 происходит в интервале температур от 400 до 700°.

Е. Я. Роде установил [15], что кривые нагревания гидрогетитов α ряда имею перелом около 125—150°, указывающий на начало выделения цеолитной воды из гид рогематитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошок железа вихревого помола (C — 0,07%; Mn — 0,35%; Si — 0,28% и S — 0,034%) размещался тонким слоем на стеклянной пластинке покрывался фильтровальной бумагой и ежедневно увлажнялся путем обрызгивания дестиллированной водой фильтровальной бумаги, покрывающей порошок; железный порошок при таком режиме хранения быстро ржавел.

Второй способ получения ржавчины на железном порошке был следующим: порошок железа помещался тонким слоем на наложенные дру на друга четыре листа фильтровальной бумаги и обильно увлажнялся дестиллированной водой. В течение пяти суток порошок был увлажнен четыре раза. Далее ржавый порошок помещался в открытый стеклянный стакан. Работа проводилась с ржавым железным порошком не ранее чем через три месяца после его хранения без последующего увлажнения но в контакте с воздухом. Можно было считать, что за такой срок улетучится избыток воды, не связанной более или менее прочно с ржавчиной.

Приводим расчет по результатам анализа одного из образцов ржавого порошка железа:

1. В 100 *г* исходного порошка железа содержится свободного желез 99,48 *г*, а всего железа 99,69 *г*. Следовательно, железа в соединениях буде 0,21 *г*.

2. В 100 *г* исходного ржавого железного порошка содержится по дан ным анализа свободного железа 42,12 *г*; всего железа 81,15 *г*, желез в соединениях — 39,03 *г*.

3. Исходя из содержания железа, можно считать, что 100 *г* ржавого железа получается из $\frac{81,15 \cdot 100}{99,69} = 81,39$ *г* исходного порошка железа.

4. В 81,39 *г* исходного порошка железа было: свободного железа 81,39 $\cdot 0,9948 = 80,97$ *г*; железа в соединениях $81,39 \cdot 0,0021 = 0,1709$ *г*; примесей $81,39 \cdot 0,0031 = 0,2523$ *г*.

Следовательно, в составе ржавчины имеется железа 80,97 — 42,12 = 38,85 г.

5. Та же величина получится, если из общего числа граммов железа в соединениях в ржавом железе вычесть количество железа бывшего в соединениях в исходном вихревом железе: 39,03 — 0,17 = 38,86 г.

6. Если считать состав ржавчины отвечающим формуле FeOOH, то тогда 38,85 г железа присоединят, переходя в FeOOH, $\frac{38,85 \cdot 33,01}{55,84} = 22,97$ г OOH.

7. При термографировании ржавого порошка железа, в связи с его нагреванием, будет происходить реакция:

$$2FeOOH \rightarrow Fe_2O_3 + H_2O.$$

Потеря воды при переходе 2FeOOH в Fe_2O_3 (отнесенная к 100 г исходного ржавого порошка) $\frac{22,97 \cdot 18,02}{66,02} = 6,272$ г, или 6,272%.

Фактически потеря при термографировании составляет

$$\frac{(20,05 - 19,52) \cdot 100}{20,05} = 2,643\%.$$

В этом выражении 20,05 г — вес исходного ржавого порошка; 19,52 г — вес того же порошка после термографирования.

Следовательно, при нагревании 100 г исходного ржавого порошка с этим порошком произошло следующее: выделилась вода из FeOOH, составляющей ржавчину. Вес уменьшился на 6,272 г и стал равным 93,728 г.

Благодаря частичному окислению железа в ржавом порошке при высокой температуре вес за счет присоединенного кислорода увеличился на 6,272—2,643 = 3,629 г и стал равным 93,728 + 3,629 = 97,357 г.

Та же величина получится и так: 100—2,643 = 97,357 г. Присоединенные 3,629 г кислорода, считая, что при окислении образуется Fe_2O_3, отвечают такому количеству железа, вошедшего в состав новообразованной Fe_2O_3: $\frac{3,629 \cdot 111,7}{48} = 8,443$ г.

Следовательно, в 97,357 г ржавого порошка после термографирования содержится:

а) Свободного железа 42,12 — 8,44 = 33,68 г или в процентах

$$\frac{33,68 \cdot 100}{97,36} = 34,58.$$

Эта величина близка к найденной экспериментально 36,11%.

б) Железо в соединениях:

39,03 + 8,44 = 47,47 г или в процентах

$$\frac{47,47 \cdot 100}{97,36} = 48,75.$$

Общее содержание железа в ржавом порошке после термографирования должно быть 34,58 + 48,75 = 83,33%, что близко к найденному экспериментально значению 83,71%.

Результаты термографирования ржавого порошка вихревого железа представлены на рис. 1. Кривая дифференциальной записи температуры на этом рисунке показывает один перегиб, один минимум и один максимум. Перегиб, соответствующий температуре 149° С, отвечает температуре конца процесса удаления абсорбированной влаги основным компонентом ржавчины (всего вероятнее, γ-FeOOH). Минимум, соответствующий 287° С,

отвечает, повидимому, температуре конца процесса перехода γ-FeOO[H] в γ-Fe_2O_3. За эндотермическим минимумом следует на крив[ой] дифференциальной записи температуры максимум, всего вероятнее, от[-]

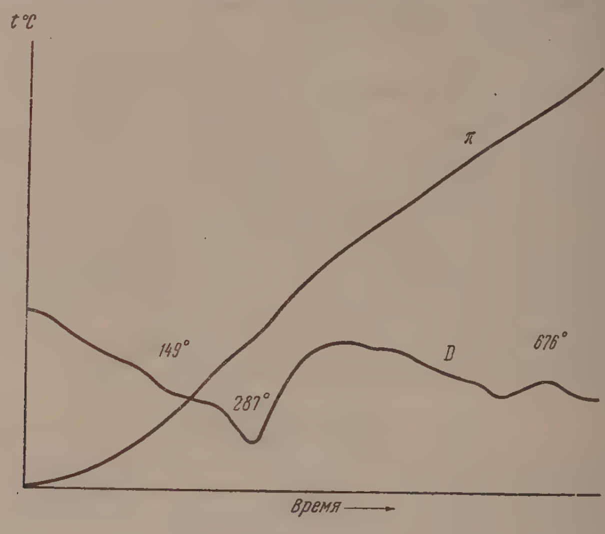


Рис. 1

вечающий экзотермическому переходу γ-Fe_2O_3 в α-Fe_2O_3. Конец этого п[е]рехода соответствует приблизительно 676° С.

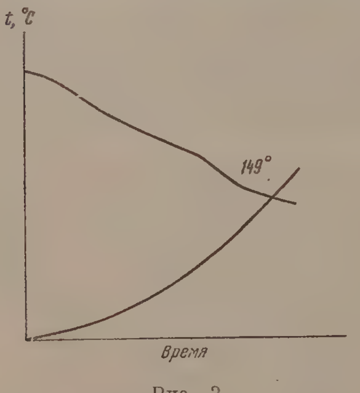


Рис. 2

Термограмма, изображенная [на] рис. 2, соответствует нагреванию в[ы]шеуказанного ржавого порошка желе[за] только до температуры 170°, близко[й] к температуре перегиба на рис. 1.

Аналогичный ранее приведенном[у] расчет для этого порошка ржаво[го] железа после термографирования пок[а]зывает, что основным веществом [в] ржавчине на порошке железа вихрево[го] распыления после термографировани[я] (при нагревании до температуры 170° [С]) является FeOOH.

По данным Е. Я. Роде [16] проце[сс] превращения γ-FeOOH в α-FeOOH ид[ет] с выделением тепла; точно так же процесс перехода γ-Fe_2O_3 в α-Fe_2[O_3] идет с выделением тепла. Таким образом, по всей вероятност[и] перегиб (149°) на дифференциальной кривой записи температуры пр[и] нагревании ржавевшего при смачивании дистиллированной водой на во[з]духе порошка железа отвечает потере адсорбированной влаги, а миниму[м] (среднее значение 290°) отвечает переходу γ-FeOOH в γ-Fe_2O_3 и части[ч]но в α-Fe_2O_3.

ВЫВОДЫ

Наличие перегиба и минимума (при 149° и 287°С) и одного максиму[ма] (при 676° С) на дифференциальной кривой записи температуры при нагр[е]вании ржавевшего на воздухе при увлажнении дистиллированной водо[й] порошка железа и аналитические данные приводят к выводу, что н[а]

вежеобразованная ржавчина состоит, повидимому, из γ-FeOOH, которая о 149° теряет адсорбированную влагу.

При дальнейшем повышении температуры, всего вероятнее, что -FeOOH переходит в γ-Fe_2O_3. Этот процесс заканчивается при температуе около 290° С.

При температуре приблизительно 676° С заканчивается процесс пеехода γ-Fe_2O_3 в α-Fe_2O_3.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
25.XII.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Г. Берг, А. В. Николаев, Е. Я. Роде, Термография, Изд-во АН СССР, 1944.
2. Л. Г. Берг, Г. Г. Цуринов, Пирометр Н. С. Курнакова, Изд-во АН СССР, 1942.
3. J. W. Mellor, A. Comprehensive Treatise of Inorganic and Theoretical Chemistry. London, N. Y., Toronto, Vol. XIII, 1947, стр. 432.
4. Fr. Drexler, Korrosion u. Metallschütz, 3, 7, 1930; Н. А. Шишаков, Журн. прикл. химии, 22, 935, 1948.
5. G. Schikorr, Zs. anorg. Chem. 191, 322, 1930.
6. C. Carius, Korrosion u. Metallschütz. 7, 186, 1931.
7. U. Evans, Corrosion. Passivity and Protection, London, 1948. стр. 267, 268.
8. W. H. J. Vernon, Trans. Farad., Soc. 31, 1678, 1935.
9. И. В. Кротов, Г. Г. Иванов и А. В. Соловьев, Труды 1-й Конференции по коррозии металлов, Изд. АН СССР, 1935 г. стр. 525—535.
10. В. А. Кистяковский и И. В. Кротов, Изв. АН СССР, Серия химич. 723, 1930.
11. Wl. Kistiakowsky, Elektrochem. 31, 637, 1925.
12. Н. С. Курнаков и Е. Я. Роде, Изв. Ин-та физико-хим. анализа, 3, 329, 1926.
13. J. W. Mellor. A Compehensive Treatise of Inorganic and Theoretical Chemistry. Vol. VIII, London, N. Y., Toronto, 1947, стр. 529.
14. Н. С. Курнаков и Е. Я. Роде. Изв. Ин-та физико-хим. анализа, 3, 36, 1926.
15. Б. П Кротов, А. А. Подситник, В. П. Рыловникова, Е. Я. Роде, «Железнорудные месторождения Аланаевского типа на восточном склоне Среднего Урала и их генезис, Изд-во АН СССР, 1936, т. II, стр. 11—13.
16. J. Böhm, Zs. Kryst., 68, 573, 1928.
17. Gmelin's Handb. d. Anorgan. Chem. B 59, Teil B., стр. 64, 133, 134, 1932.
18. Н. С. Курнаков и Е. Я. Роде, Z. C. anorg. Chem., 169, 78, 1928.
19. Н. С. Курнаков и Е. Я. Роде, Известия Ин-та физико-химич. анализа, 3; 308, 319, 320, 1926.

К ВОПРОСУ О ВЫБОРЕ ФОНА ДЛЯ АНОДНОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

А. П. Торопов и А. М. Якубов

Известно большое практическое и теоретическое значение полярографии. Но даже самый беглый обзор весьма обширной литературы по этому вопросу показывает, что до настоящего времени преимущественно разрабатывались вопросы катодной полярографии. Имеются лишь единичные работы по анодной полярографии. В доступной нам литературе удалось найти всего лишь три работы, относящиеся к этой области. Кольтгоф и Барнум [1] установили наличие анодной волны цистеина, Кольтгоф и Миллер [2] изучили анодные волны ионов хлора, брома, сульфит-иона, сульфид-иона, тиосульфат-иона и роданид-иона, Уилер и Виньо [3] исследовали поведение пирокатехина на ртутном капельном аноде в различных буферных растворах.

Наличие столь малого числа работ по анодной полярографии становится понятным, если учесть, что в водных растворах окисление поверхности ртутного капельного анода наступает уже при положительной поляризации, примерно равной + 0,35 V (нормальный капельный электрод). Естественно, что возможности анодной полярографии в таком небольшом интервале изменения поляризации весьма ограниченны.

В связи с этим нам представилось заслуживающим внимания изучить поведение ртутного капельного анода в различных неводных растворах, так как можно ожидать, что в таких растворителях окисление поверхности ртути будет происходит при большей положительной поляризации, чем это имеет место в водных растворах. Хотя в неводных фонах мыслима анодная полярография, главным образом, органических соединений, это не исключает возможности ее практического применения; в теоретическом же отношении анодная полярография представляет бесспорный интерес.

При выборе объектов для исследования мы руководствовались сведениями о проводимости различных смесей, имеющимися в литературе [4]. Для исследования мы выбрали, главным образом, наиболее хорошо проводящие неводные растворы. Испытано также несколько растворов, о возможности применения которых в качестве фона можно было предполагать на основании косвенных данных. Отобранные для изучения смеси приготовлялись из химически чистых реактивов; в случае отсутствия реактива такой квалификации, имевшиеся в нашем распоряжении вещества подвергались соответствующей дополнительной очистке.

Анодное полярографирование смесей производилось на обычной визуальной установке; в некоторых случаях использовалось приспособление для компенсации конденсаторных токов. Полярографирование производилось при пониженной чувствительности зеркального гальванометра (от 1 : 20 до 1 : 100). Все опыты проводились при комнатной температуре (24—28° С). В качестве неполяризующегося катода во всех случаях использовалась ртуть на дне сосуда.

Это позволило нам применить электролизер очень простого устройства, оказавшийся весьма удобным в работе. Он представляет собой стеклянный стаканчик диаметром 3 *см* и высотой 4 *см*, имеющий на дне две сплошные стеклянные ножки и третью полую, в конец которой впаян отрезок тонкой платиновой проволоки так, что он несколько выступает по обе стороны впая. Выступающий наружу конец проволоки пригибается к стеклу. Ртуть наливается на дно стаканчика. Присоединение ртутного катода к схеме производится при помощи металлической пластинки, соединенной с соответствующей точкой схемы, для чего стаканчик просто ставится на эту пластинку.

Всего было испытано на пригодность в качестве фона для анодного полярографирования 77 различных неводных растворов. В связи с тем, что опыты носили предварительный характер, падение напряжения в растворе

Таблица 1

Поведение ртутного капельного анода в неводных растворах

Электролит	Концентрация, г/л	Потенциал разложения в вольтах	Потенциал полуволны в вольтах	Примечание
Растворитель — ацетон				
Тетраэтиламмоний иодистый	Насыщенный раствор	0,8	1,0	
Литий хлористый	»	—	—	**
Натрий иодистый	10	—	Около нуля	
» »	50	—	То же	*
Калий иодистый	Насыщенный раствор	—	» »	*
Цинк хлористый безводный	30	0,3	0,5	
Алюминий хлористый безводный	20	0,6	0,9	
Растворитель — уксусная кислота ледяная				
Аммоний хлористый	Насыщенный раствор	—	Около нуля	
Тетраметиламмоний иодистый	»	—	—	**
Литий хлористый	40	—	Около нуля	
Натрий фтористый	Насыщенный раствор	0,6	0,9	
» азотнокислый	»	0,6	1,1	
» уксуснокислый	»	0,5	1,0	**
Калий хлористый	»	—	—	**
Калий бромистый	»	—	—	
» хлорнокислый	»	—	—	**
» уксуснокислый	»	0,3	0,6	
» азотнокислый	»	—	Около нуля	
» сернокислый	»	0,3	0,5	
Стронций хлористый безводный	»	0,6	0,9	
Барий азотнокислый безводный	»	0,3	0,5	
Барий хлористый	»	0,5	1,1	
Цинк хлористый безводный	60	—	—	**
Олово хлорное гидрат	Насыщенный раствор	—	—	**
Мочевина	»	0,3	0,6	
Ацетамид	»	0,3	0,6	
Иод	20	0,4	1,3	
Анилин	10 объемн. %	—	—	**
Растворитель — нитробензол				
Тетраэтиламмоний иодистый	Насыщенный раствор	—	Около нуля	
Растворитель — этиловый эфир				
Медь хлорная безводная	Насыщенный раствор	—	—	**
Растворитель — метиловый спирт				
Тетраметиламмоний иодистый	Насыщенный раствор	—	Около нуля	*
Аммоний азотнокислый	»	0,4	1,4	
» иодистый	»	—	Около нуля	*
Аммоний роданистый	»	0,4	0,9	
Литий гидрат окиси	20	—	Около нуля	

Таблица 1 (*продолжение*)

Электролит	Концентрация, г/л	Потенциал разложения в вольтах	Потенциал полуволны в вольтах	Примечание
Растворитель — метиловый спирт				
Литий метилат	100	—	Около нуля	*
Литий хлорнокислый безводный	100	0,7	1,1	
Литий хлористый безводный	65	0,1	0,2	
Литий иодистый безводный	30	—	Около нуля	
» иодистый безводный	95	—	» »	
» азотнокислый безводный	30	0,6	0,9	
Натрий иодистый	Насыщенный раствор	—	Около нуля	*
Натрий метилат	45	0,1	0,2	
Калий гидрат окиси	100	1,2	1,6	
Калий иодистый	Насыщенный раствор	—	Около нуля	*
» роданистый	»	—	—	**
Магний хлористый безводный	30	—	Около нуля	
Магний хлористый безводный	Насыщенный раствор	—	» »	
Кальций азотнокислый, гидрат	30	0,5	0,8	
Цинк хлористый безводный	20	—	Около нуля	
Кадмий хлористый	Насыщенный раствор	0,4	0,6	
Медь хлорная безводная	30	0,6	0,7	
Никель хлористый безводный	Насыщенный раствор	0,5	1,2	
Никель азотнокислый, тригидрат	20	—	Около нуля	
Олово хлорное гидрат	Насыщенный раствор	—	—	** Раствор неустойчив
Азотная кислота концентрированная	140	0,5	0,7	
Соляная кислота концентрированная	120	—	Около нуля	
Растворитель — этиловый спирт				
Тетраэтиламмоний иодистый	20	—	Около нуля	
Аммоний хлористый	20	—	» »	
Калий гидрат окиси	100	1,2	1,7	
Кальций хлористый безводный	200	—	Около нуля	*
Кислота серная концентрированная	90	0,4	0,7	
Растворитель — изопропиловый спирт				
Цинк хлористый безводный	40	0,1	0,4	
Растворитель — бутиловый спирт				
Кальций хлористый безводный	100	0,0	0,3	
Растворитель — пиридин				
Тетраметиламмоний иодидистый	Насыщенный раствор	1,7	2,3	Значительный остаточный ток

Таблица 1 (*окончание*)

Электролит	Концентрапия, г/л	Потенциал разложения в вольтах	Потенциал полуволны в вольтах	Примечание
Растворитель — пиридин				
етраэтиламмоний иоди- дистый	Насыщенный раствор	—	Около нуля	
алий гидрат окиси	»	—	—	**
атрий иодистый	»	—	Около нуля	
инк хлористый безводный	»	—	—	**
люминий бромистый без- водный	»	—	—	**
ислота уксусная ледяная	100	—	—	**
» » »	Смесь 1 : 1 по объему	—	Около нуля	
ислота хлорная (30%-ный водный раствор)	10 объемн. %	0,3	1,2	
од	Насыщенный раствор	—	Около нуля	
Растворитель — ацетонитрил				
атрий иодистый	20	1,2	1,5	Со временем появляется помутнение
Растворитель — ацетоуксусный эфир				
инк хлористый безводный	20	—	—	**
лово хлорное гидрат	40	—	—	**

* Наблюдается максимум силы тока.
** Сила тока растет пропорционально напряжению

ами не учитывалось. Так как расстояние между ртутным капельным анодом и ртутью на дне сосуда было во всех случаях незначительным, а проводимости растворов (в тех случаях, когда ртутный капельный анод поляризовался) достаточно высокими, это не вносило существенной ошибки найденные величины потенциалов разложения и полуволны. Результаты опытов представлены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что для целого ряда испытанных растворов наблюдается линейный рост силы тока, начиная от нулевого значения поляризующей э. д. с. Повидимому, причиной такого поведения этих растворов является их малая проводимость, в связи с чем здесь мы имеем дело с чрезмерно малыми плотностями тока на ртутном капельном электроде. Очевидно, что такие растворы не пригодны для интересующей нас цели. Не пригодными для анодной полярографии являются также и растворы, для которых потенциал полуволны близок к нулю.

Но наряду с этим имеется ряд растворов, для которых потенциал разложения и потенциал полуволны располагаются в области положительных поляризаций ртутного капельного электрода. Из этих растворов наибольшие перспективы применения в качестве фона при анодной полярографии имеют такие: потенциал разложения которых наиболее положителен, например, растворы едкого калия в метиловом и этиловом спиртах, иодистого натрия в ацетонитриле, иодистого тетраметиламмония в пиридине. Надо полагать, однако, что в ряде случаев будут играть роль химические особенности исследуемого вещества и фона. Так, например, проведенные нами качественные опыты показали, что гидрохинон дает волну окисления в сильно щелочной среде и не окисляется на ртутном капельном аноде при применении нейтрального фона.

В своих опытах мы пользовались безводными метиловым и этиловым спиртами. Представляло интерес проследить, как будет влиять присутствие воды на поведение ртутного капельного анода в спиртовой среде. С этой целью нами был приготовлен ряд смесей исследованного ранее раствора едкого калия в безводном метиловом спирте с возрастающими количествами воды и получены анодные полярограммы этих смесей. В качестве электрода сравнения во всех случаях использовалась ртуть на дне сосуда.

Результаты опытов представлены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что добавка даже сравнительно больших количеств воды существенно не ухудшает качеств фона. Опыты показали также, что окисления ртутного капельного анода, даже при наибольшем, указанном в табл. 2 содержании воды, не наблюдается. Следовательно, для приготовления спирто-щелочных фонов можно пользоваться и не абсолютным спиртом, если, разумеется, это допускают условия опыта.

Таблица 2

Влияние добавок воды к фону для анодной полярографии, содержащему 100 г KOH на 1 л безводного метилового спирта

Количество прибавленной воды в мл на 1 л фона	Потенциал разложения в вольтах	Потенциал полуволны в вольтах
От 10 до 100	1,2	1,6
250	1,0	1,4
500	0,9	1,3

Надо отметить, что полярограммы спиртовых растворов едкого калия характеризуются значительным остаточным током, а при увеличении содержания воды до 60 мл на 1 л фона появляется небольшая волна окисления с потенциалом полуволны приблизительно 0,2 V. При дальнейшем увеличении содержания воды в фоне этот потенциал сдвигается в сторону меньших значений и при содержании воды 160 мл на 1 л фона становится близким к нулю. Можно было предположить, что появление волны связано с наличием в спирте формальдегида, способного к дальнейшему окислению. Однако добавление его к фону, даже в довольно значительном количестве, совершенно не повлияло на вид полярограмм. Вопрос о причине появления этой волны требует дальнейшего выяснения.

Заслуживает упоминания тот факт, что в нескольких случаях наблюдались полярографические максимумы на анодных полярограммах в неводных растворах.

ВЫВОДЫ

1. Изучено поведение ртутного капельного анода в ряде неводных растворов и показана возможность анодной полярографии в некоторых из этих растворов.

2. Показано, что прибавление относительно больших количеств воды к щелочно-спиртовым фонам не вызывает нежелательных явлений на ртутном капельном аноде.

Среднеазиатский государственный университет им. В. И. Ленина
Ташкент

Поступила
9. VII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. I. M. Kolthoff, C. Barnum, Journ. Amer. Chem. Soc., 62, 3061, 1940.
2. I. M. Kolthoff, C. S. Miller, Journ. Amer. Chem. Soc., 63, 1405, 1941.
3. C. M. Wheeler, R. P. Vigneault, Journ. Amer. Chem. Soc., 74, 5232, 1952.
4. С. И. Якубсон, И. Л. Кацнельсон, Электролитные неводные растворы. Гостехиздат, Киев, 1941.

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ИНГИБИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИТА НАТРИЯ

Л. И. Каштанов и Н. В. Казанская

Работами Л. И. Каштанова и А. Б. Лукьянова [1], Л. И. Каштанова Н. В. Казанской [2] была показана зависимость ингибиторного действия т полярности; к тем же выводам пришли Н. Ф. Ермоленко и Е. Н. Ноикова [3], которые окисляли дипентен кислородом воздуха в присутствии яда ингибиторов. С целью подтверждения этой зависимости нами изучаось ингибирующее действие хлористого алюминия и других его соедиений.

Известен ряд соединений хлористого и бромистого алюминия с бензоом, эфиром, нитробензолом и другими органическими соединениями 4]. Несмотря на то что дипольный момент хлористого и бромистого алюиния равен нулю, благодаря плоской структуре их молекул, они поляризуются при образовании соединений с полярными молекулами. то подтверждается данными таблицы, где приводятся величины полярости сольватов хлористого и бромистого алюминия и органических соединений, входящих в состав сольватов.

Сольваты хлористого и бромистого алюминия	Дипольные моменты*			Разность дипольных моментов	Среднее
	сольвата	органических соединений			
$AlCl_3 \cdot C_6H_5NH_2$	6,95	$C_6H_5NH_2$	—1,2	5,75	
$AlCl_3 \cdot (C_2H_5)_2O$	6,68	$(C_2H_5)_2O$	—1,4	5,28	
$AlCl_3 \cdot C_6H_5NO_2$	9,25	$C_6H_5NO_2$	—3,95	5,30	
$AlCl_3 \cdot C_6H_5COCl$	9,04	C_6H_5COCl	—3,23	5,81	
$AlCl_3 \cdot (C_6H_5)_2CO$	8,30	$(C_6H_5)_2CO$	—2,99	5,31	5,27
$AlBr_3 \cdot (C_2H_5)_2O$	6,59	$(C_2H_5)_2O$	—1,40	5,19	5,49
$AlBr_3 \cdot C_6H_5NO_2$	9,30	$C_6H_5NO_2$	—3,95	5,35	

* Дипольные моменты взяты у Ч. Ф. Смайса [4].

Как видно из таблицы, органические соединения с различной олярностью индуцируют полярность хлористого и бромистого алюминия, к что во всех случаях в пределах ошибок опыта полярности хлористого бромистого алюминия являются практически одинаковыми. Среднее ачение величины дипольного момента для поляризованного хлористого юминия 5,49; для поляризованного бромистого алюминия 5,27.

Представляло интерес проверить совместное ингибиторное действие оористого алюминия с рядом соединений: диэтиловым эфиром, бензолом нитробензолом на процесс окисления сульфита натрия. Работа провоилась на установке и методом, описанными в работе Л. И. Каштанова В. П. Рыжова [5]. Концентрация ингибиторов применялась от 0,05 до 1%. Все опыты проводились при температуре 18° С. Для того чтобы изжать гидролиза хлористого алюминия, к растворам хлористого алюминия бавлялась соляная кислота. Затем, чтобы исключить ингибиторное йствие соляной кислоты на процесс, к раствору органических веществ бавлялись те же самые количества соляной кислоты.

На рис. 1 и 2 видно, что первые 15—20 мин., в зависимости от концентрации ингибитора, наблюдается индукционный период торможения процесса окисления сульфита натрия кислородом воздуха.

Наличие также индукционного периода торможения реакции окисления сульфита подтверждается работами Л. И. Каштанова и В. П. Рыжова [5].

По прошествии индукционного периода, как видно на рис. 1, процесс окисления сульфита прекращается даже в присутствии незначительных концентраций хлористого алюминия, этилового эфира, бензола и нитробензола. Повидимому в течение индукционного периода торможения процесса окисления сульфита натрия происходит ориентация молекул ингибитора по отношению к полярным молекулам сернистого ангидрида. По окончании индукционного периода можно предположить образование типа комплексных соединений, сернистого ангидрида и молекул ингибитора, что является причиной прекращения процесса окисления сульфита натрия. Все кривые на рис. 1 показывают, что существует прямая зависимость между тормозящим действием ингибитора и его концентрацией.

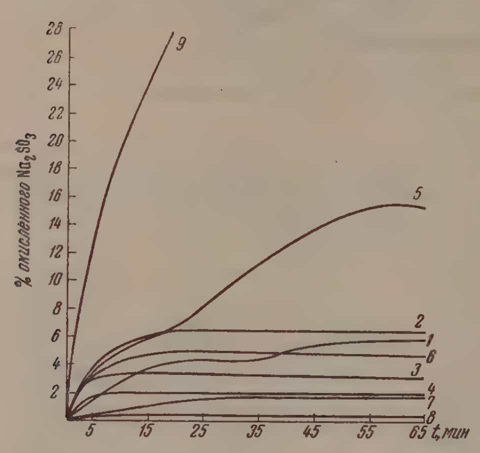


Рис. 1. Ингибиторное действие на процесс окисления сульфита натрия. *1* — 0,1% $AlCl_3$; *2* — 0,05% $AlCl_3$; *3* — 0,05% $(C_2H_5)_2O$; *4* — 0,1% $(C_2H_5)_2O$; *5* — 0,05% C_6H_6; *6* — 0,1% C_6H_6; *7* — 0,05% $C_6H_5NO_2$; *8* — 0,1% $C_6H_5NO_2$; *9* — без ингибитора

Кривые рис. 2, изображающие совместное действие ингибиторов, взятых в равных концентрациях по 0,05%, указывают на две стадии торможения процесса окисления сульфита натрия; в начале торможение процесса идет сильнее, с течением времени ингибирование процесса уменьшается, что можно объяснить окислением бензола и нитробензола, на что указывает Бейли [6]. На рисунке видно также, что при совместном применении хлористого алюминия и перечисленных органических соединений, несмотря на значительную их диссоциацию в водных растворах, мы наблюдаем более сильное торможение реакции окисления сульфита натрия, чем при использовании каждого из них в отдельности при тех же концентрациях.

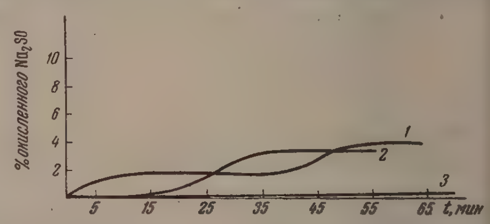


Рис. 2. Ингибиторное действие на процесс окисления сульфита натрия. *1* — 0,05% $AlCl_3$ и 0,05% C_6H_6; *2* — 0,05% $AlCl_3$ и 0,05% $C_6H_5NO_2$; *3* — 0,05% $AlCl_3$ и 0,05% $(C_2H_5)_2O$

Так, хлористый алюминий и эфир дают полное торможение реакции окисления сульфита натрия кислородом воздуха, в то время как хлористый алюминий и эфир, взятые отдельно, тормозят реакцию значительно слабее.

То же самое повторяется и в случае бензола и нитробензола.

Таким образом можно утверждать, что сольваты хлористого алюминия обладают большим ингибирующим действием, так как имеют значительно большую величину дипольного момента, чем исходные вещества.

Одновременно доказано, что структура сольвата хлористого алюминия представляет двухзвеньевую цепь.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что хлористый алюминий может поляризоваться, причем индуцируемая полярность является практически постоянной величиной, вне зависимости от величин полярности входящих в сольват соединений.

2. Установлена зависимость торможения реакции окисления от величины полярности сольватов. Структуры сольватов хлористого алюминия с органическими соединениями представляют двухзвеньевую цепь.

Московский инженерно-экономический институт

Поступила 21.IX.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Каштанов и А. Б. Лукьянов, Сборник Трудов МИЭИ, Изд-во «Советская наука», вып. 1, 135, 1954.
2. Л. И. Каштанов и Н. В. Казанская, Журн. физ. химии, 28, 1949, 1954.
3. Н. Ф. Ермоленко и Е. Н. Новикова, ДАН СССР, 97, 467, 1954.
4. Ч. Ф. Смайс, Диэлектрическая постоянная и структура молекул, ОНТИ, М., 1937.
5. Л. И. Каштанов и В. П. Рыжов, Известия Всесоюзн. теплотехнич. ин-та, № 7, 37, 1932.
6. Бейли, Торможение химических реакций, Химтехиздат, М.—Л., 1940, стр. 119

НЕСТАЦИОНАРНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ МЕДНЫХ И НИКЕЛЕВЫХ РАСТВОРОВ

Г. А. Емельяненко и В. П. Галушко

Нестационарные процессы в электрохимических системах, в особенности при электролизе водных растворов, в последнее время все более привлекают внимание исследователей. Это объясняется большой теоретической и практической важностью этих процессов. Изучение нестационарных явлений позволяет глубже раскрыть действительную природу исследуемых процессов в ходе их зарождения, возникновения и развития, поставить на более прочную основу учение о кинетике электродных процессов. Как указывает А. Н. Фрумкин, «... без рассмотрения нестационарных состояний, вообще говоря, нельзя получить полную уверенность в правильности трактовки стационарных процессов» [1].

Изучение протекания явлений во времени, установление предшествующих изменений в системе составляют важную задачу современной электрохимии. Фактор времени так или иначе используется в ряде методов исследования электродных процессов, например, в осциллографическом методе снятия поляризационных кривых А. Т. Ваграмяна [2], в методе измерения потенциала электрода во времени при постоянной силе тока, предложенном А. Г. Самарцевым и К. С. Евстропьевым [3], в методе кривых заряжения А. Н. Фрумкина [1].

Несмотря на те или иные применения временных зависимостей, последние все же не получили до сих пор достаточно широкого распространения в качестве одного из важнейших методов исследования кинетики электродных процессов.

Данная работа ставила своей задачей показать на ряде конкретных примеров из области электролиза меди и никеля необходимость широкого применения временных измерений, в частности метода развертки потенциала электрода φ и плотности тока i во времени.

Для изучения кинетики электродных процессов часто используется метод поляризационных кривых. С целью устранения существенного влияния электродных процессов на вспомогательном электроде для поляризации обычно выбирают электрод с величиной поверхности, значительно превышающей величину поверхности исследуемого электрода. Время измерения берется достаточным для установления стационарных значений плотности тока и потенциала электрода. Доказательства возможности достижения стационарного состояния должны основываться на временных измерениях.

Во многих случаях стационарное состояние не достигается или носит переходящий характер. И здесь поляризационные измерения должны быть проконтролированы измерениями плотности тока и потенциала электрода во времени.

А. Т. Ваграмян и З. А. Соловьева [4] рекомендуют два метода: измерения потенциала электрода во времени при постоянной плотности тока и измерения плотности тока во времени при постоянном потенциале электрода.

Необходимо, однако, иметь в виду, что потенциал электрода (энергетический параметр процесса) и сила (или плотность) тока (кинетический параметр процесса) всегда находятся между собой в определенной функциональной связи.

Сила тока в цепи может задаваться при помощи электрической схемы поддерживаться постоянной. Этого нельзя установить для электродного отенциала, величина которого в данных конкретных условиях опре-еляется плотностью тока. При помощи электрической схемы можно только граничить значение потенциала, поддерживая заданную постоянную еличину напряжения на ванне.

Так, в случае концентрационной поляризации при постоянном напря-кении на ванне снижению плотности тока из-за обеднения прикатодного лоя разряжающимися ионами отвечает нарастание отрицательного по-енциала электрода во времени. Изменение этих параметров при отсутствии осторонних явлений происходит практически обратно пропорционально орню квадратному из времени [5].

При химической поляризации изменения основных параметров элек-родного процесса — плотности тока и потенциала электрода — во вре-ени должно протекать уже по экспоненциальному закону. В условиях остаточного удаления от равновесного состояния и при не слишком вы-оких величинах поверхности исследуемого электрода (обычные режимы лектролиза) нарастание химической поляризации должно происходить о много раз быстрее изменения концентрационной поляризации.

Эти и другие, излагаемые ниже, критерии указывают на возможность спользования одновременных измерений плотности тока и потенциала лектрода во времени для установления природы поляризации при лектрохимическом процессе.

Строгое поддержание постоянным потенциала электрода в начальные оменты времени неосуществимо. Может идти речь только о поддержании пределенных величин i или φ для стационарных состояний электролиза; начальные моменты времени неизбежно произойдут изменения этих араметров, которые окажут влияние на последующее течение про-есса.

Нарушения определенной функциональной связи между i и φ могут ыть следствием влияния привходящих факторов и должны устанавливать-я в каждом конкретном случае отдельно.

Исходя из вышеуказанной связи между потенциалом электрода и плот-остью тока, для изучения электродных процессов нами рекомендуется етод одновременного измерения плотности тока и потенциала электрода о времени при различных постоянных величинах напряжения на ванне. Іри этом предварительно обязательно должны быть определены условия, еобходимые для устранения существенного влияния поляризации вспо-огательного электрода. Для уточнения полученных временных зависимо-тей целесообразно дополнительное использование методов измерения плот-ости тока во времени при различных постоянных значениях стационар-ого потенциала электрода или измерения потенциала электрода во вре-ени при различных постоянных значениях стационарной плотности тока.

НЕСТАЦИОНАРНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ МЕДНОГО СЕРНОКИСЛОТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Концентрационная поляризация. Методика опытов писана в предыдущей работе [6]. На рис. 1 представлены кривые i—t, на рис. 2 — кривые φ—t при осаждении меди из 0,1 N $CuSO_4$ + 0,5 N H_2SO_4 при различных постоянных напряжениях на ванне и 20—22° С. лектроды имели поверхность из свежеосажденной электролитической еди $S_к = 2$ *см*², $S_а = 400$ *см*²; применялся покоящийся электролит. лектродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод, отенциал которого принят за нуль.

Для осаждения меди из данного электролита характерны высокие ве-личины начальных токов (измеренных через 2 сек. от начала электролиза),

последующее сравнительно медленное снижение плотности тока (рис. 1) и отвечающее ему нарастание отрицательного потенциала катода (рис. 2) во времени. Это может быть объяснено только сильным обеднением разряжающимися ионами меди в прикатодном слое, т. е. значительной величиной концентрационной поляризации.

Влияние поверхностно-активных веществ. На рис. 3 даны кривые i—t, а на рис. 4 — кривые φ — t для 0,1 $N CuSO_4$ + + 0,5 N H_2SO_4 с добавкой в раствор 0,01 *г/л* желатины. Остальные условия опытов прежние.

Из рисунков видно, что в присутствии такого эффективно действующего на медь поверхностно-активного вещества, как желатина [7], кривые i—t и φ —t имеют своеобразный характер. После значительно меньшего по величине начального тока, по сравнению с электролитом без желатины, здесь также сначала наблюдается снижение тока. При низких напряжениях на ванне ток очень медленно уменьшается до небольших

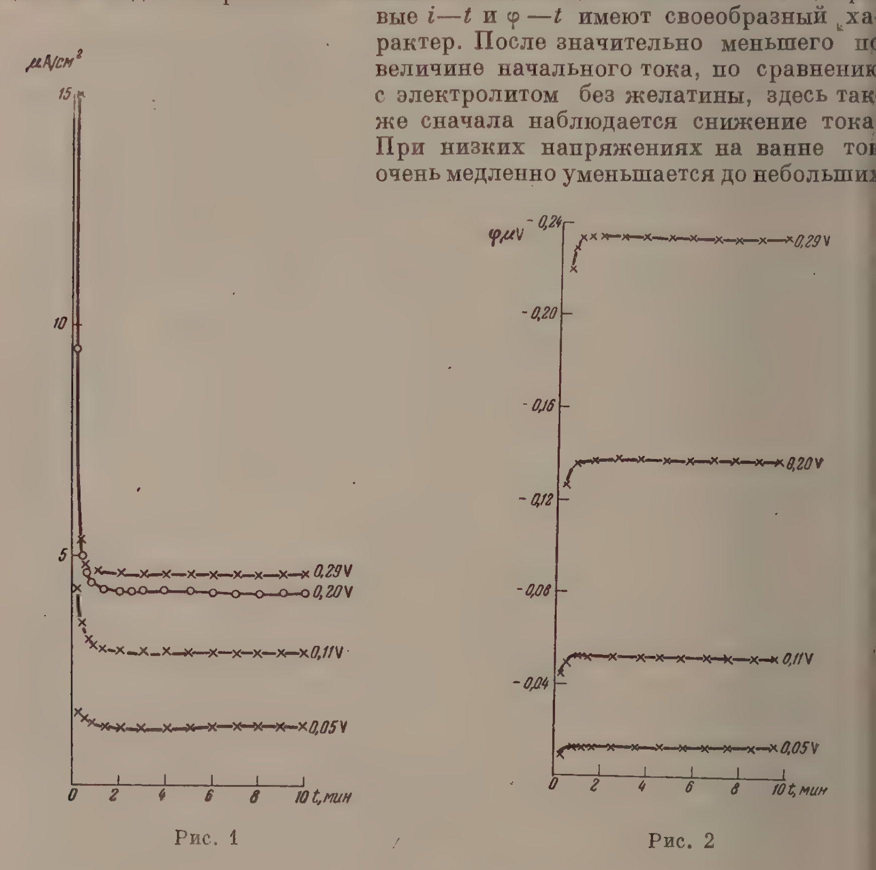


Рис. 1

Рис. 2

значений, что свидетельствует о сильном торможении процесса осаждения меди. Этому отвечает столь же медленное нарастание отрицательного потенциала электрода. Так продолжается до напряжений на ванне 0,16 — 0,17 V. В интервале напряжений 0,16—0,17 V в исследованном промежутке времени достигается потенциал десорбции желатины с поверхности, благодаря чему реализуются более быстрые процессы разряда и кристаллизации меди. Временное торможение процесса быстро сменяется значительным возрастанием тока и некоторым небольшим снижением потенциала катода. При поддержании стационарной величины φ возрастание тока во времени выступало бы еще резче.

Сопоставление графиков зависимостей φ — t и i—t позволяет определить примерную величину потенциала десорбции желатины с поверхности катода в данном электролите. Он равен — 0,01÷—0,12 V относительно

насыщенного каломельного электрода или 0,13÷0,15 V относительно нормального водородного электрода. Учитывая, что желатина является, повидимому, смешанной анионно-молекулярной добавкой, можно предполагать, что нулевая точка меди в исследуемом растворе лежит несколько положительнее, чем 0,15 V относительно нормального водородного электрода, что близко подходит к найденной А. И. Левиным и сотрудниками [8] величине 0,11 V для нейтрального (точнее, слабокислого вследствие гидролиза соли) раствора $CuSO_4$.

Низкие величины начальных токов и описанное выше быстрое возрастание тока при одновременном некотором снижении потенциала электрода могут быть, повидимому, объяснены проявлением поляризации, обусловленной замедленностью адсорбционного вытеснения ионами меди поверхностно-активного вещества с поверхности катода.

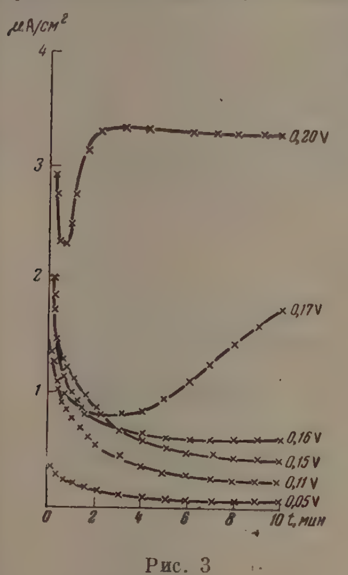


Рис. 3

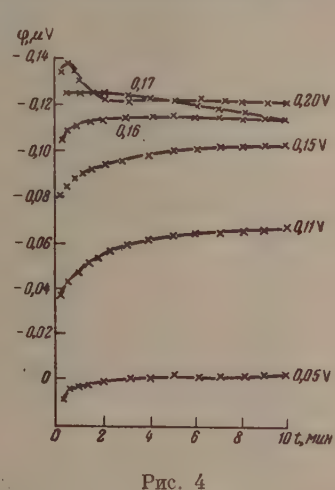


Рис. 4

На примере желатины можно видеть возможность использования измерения $i—t$ и $\varphi—t$ для определения потенциала десорбции поверхностно-активного вещества с поверхности электрода. Для уточнения его величины необходимы определения плотности тока во времени при различных постоянных величинах стационарного потенциала электрода.

Влияние предварительной обработки поверхности катода. На рис. 5—7 приведены зависимости $i—t$ и $\varphi—t$, для 0,1 N $CuSO_4$ + 0,5 N H_2SO_4 при следующих способах подготовки поверхности медного катода: свежеосажденная электролитическая медь *1*; обработанная мелкой наждачной бумагой с последующей промывкой 2%-ным раствором KOH *2*; обработанная мелкой наждачной бумагой с последующей промывкой этиловым спиртом *3*; обработанная мелкой наждачной бумагой *4*; свежеосажденная электролитическая медь в растворе с добавкой 0,01 *г/л* желатины (для сравнения) *5*. Остальные условия опытов те же.

Сравнение графиков показывает, что методом кривых $i—t$ и $\varphi—t$ можно оценить пригодность выбранного способа подготовки поверхности меди.

При обработке электродов наждачной бумагой «2—4» на их поверхность наносятся поверхностно-активные вещества, оказывающие существенное влияние на кинетику процесса электроосаждения меди. При этом ухудшается качество медных покрытий, что согласуется с данными А. Т. Ваграмяна и Ю. С. Царевой [9].

НЕСТАЦИОНАРНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ НИКЕЛЕВЫХ РАСТВОРО

Исследованию подвергался электролит 0,5 N $NiSO_4$ + $(NH_4)_2SO$ (12 *г/л*) + NaCl (5 *г/л*), предложенный М. А. Лошкаревым [10] при $S_к$ = 2 *см*², $S_а$ = 40 *см*²; pH = 4,8 при 20—22° С*.

Перед постановкой временных измерений были сняты поляризационны кривые для определения области катодных потенциалов и напряжени на ванне, отвечающих осаждению компактного никеля, черного никеле вого порошка и выделению водорода.

Компактный никель осаждался при напряжениях на ванне до 2,2 V черный никелевый порошок — выше 2,2 V. Водород выделялся как пр малых, так и при высоких напряжени ях на ванне, накладываясь на процес осаждения никеля. Поэтому, кроме из мерений с никелевым электролитом, бы ли проведены опыты с его «фоном».

Кривые изменения катодной плот ности тока во времени (рис. 8) дл

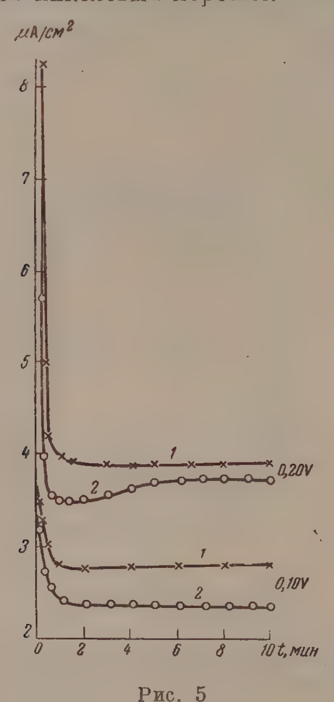


Рис. 5

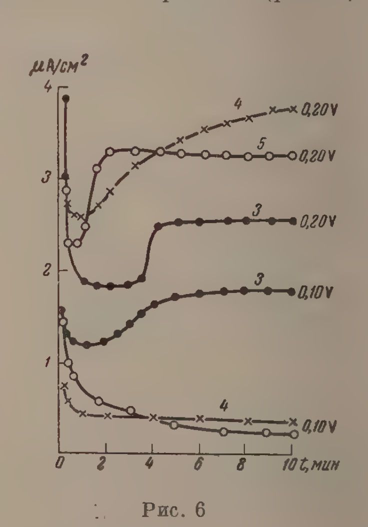


Рис. 6

никелевого электролита имеют вид, аналогичный кривым при осаждени меди в присутствии желатины. Однако в данном случае возрастанию ток отвечает уже не снижение, а, наоборот, увеличение отрицательного по тенциала электрода (рис. 9).

Такой же ход имеют кривые $i_к$— t и для «фона» — $(NH_4)_2SO_4$(12 *г/л*) + NaCl (5 *г/л*) (рис. 10). Все это указывало на то, что здесь, вероятно, прояв ляется сильное влияние анодных процессов на кинетику электролиза.

Измерения анодного потенциала во времени показали, что начально снижение катодной плотности тока сопровождается резким повышение положительного потенциала анода, а возрастание ее — быстрым изме нением его в обратную сторону. Происходит перераспределение потенциал между анодом и катодом, вследствие чего растет потенциал и плотност тока на катоде.

В растворе без NaCl приходится накладывать значительно более выс кие напряжения на ванне для обеспечения сравнимых скоростей процесс из-за пассивирования никелевых анодов, что можно видеть из рис. 1

* В выполнении экспериментальной части работы принимала участие Н. М. Га ращук.

13. Поэтому в дальнейшем были использованы более высокие напряжения а ванне.

При замене никелевых анодов на графитовые (мало поляризующиеся оды по причине невысокой величины перенапряжения выделения хло- на них) катодные кривые i—t и φ— рис. 13) принимают вид, аналогичий таковым для чистой меди. Отличё обусловлено различной относильной ролью химической и контрационной поляризации при ектроосаждении никеля и меди.

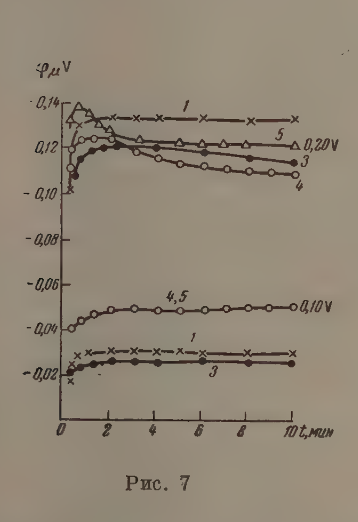


Рис. 7

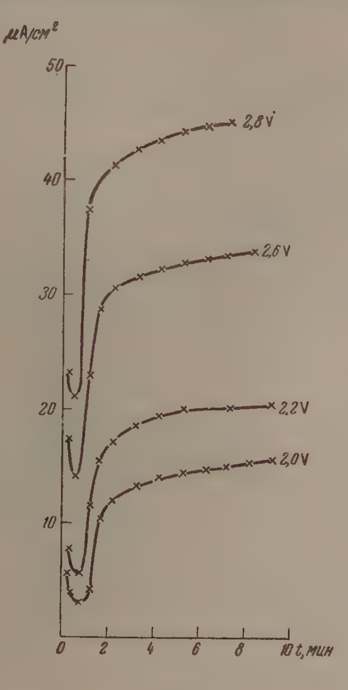


Рис. 8

Таким образом, в отсутствие NaCl и при замене никелевых анодов на афитовые аномальный ход катодных кривых i—t и φ—t устраняется.

На основании вышеизложенных данных чальное торможение процесса при электолизе исследуемого никелевого электроли- между никелевыми электродами должно ить связано с замедленностью активироиния никелевых анодов хлор-ионами (см. ивые изменения анодного потенциала во емени рис. 12). По мере активирования келевых анодов хлор-ионами на катод нанает приходиться все большая величина рицательного потенциала, и катодный проcс получает возможность развиваться все большей скоростью. Это продолжается до х пор, пока не достигается практически ационарное состояние электролиза, в уставлении которого важное значение играет оцесс активирования никелевых анодов ор-ионами.

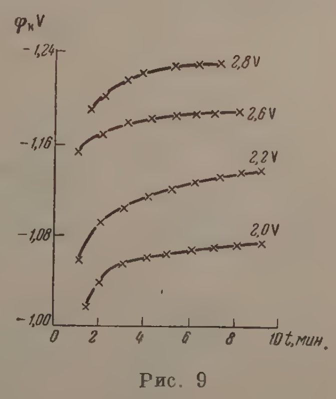


Рис. 9

Последнее наглядно видно из кривых $i_к$—t и $\varphi_к$ —t при напряжениях ванне выше 2,2 V, при которых на катоде осаждается никелевый порошок ис. 8 и 9).

Как показывают опыты с медью [6], быстрый рост поверхности катода -за осаждения медного порошка приводит, как и следовало ожидать,

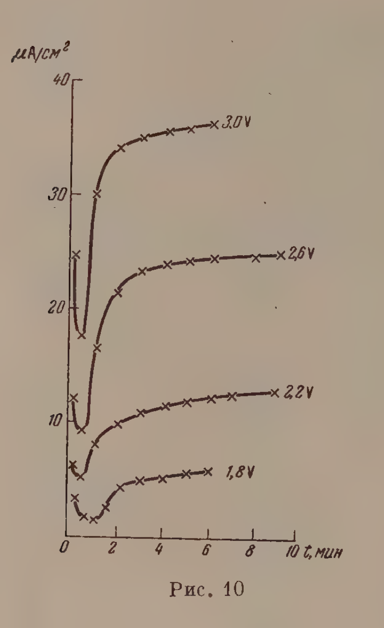


Рис. 10

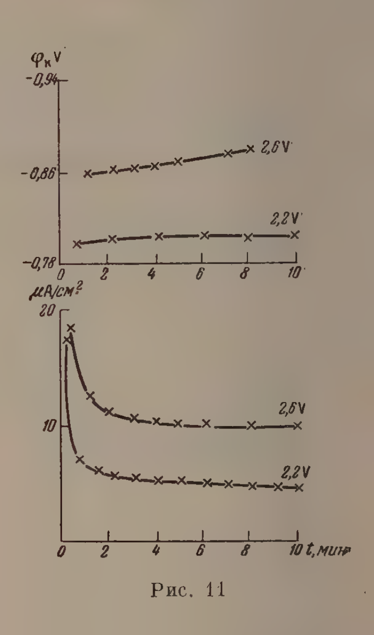


Рис. 11

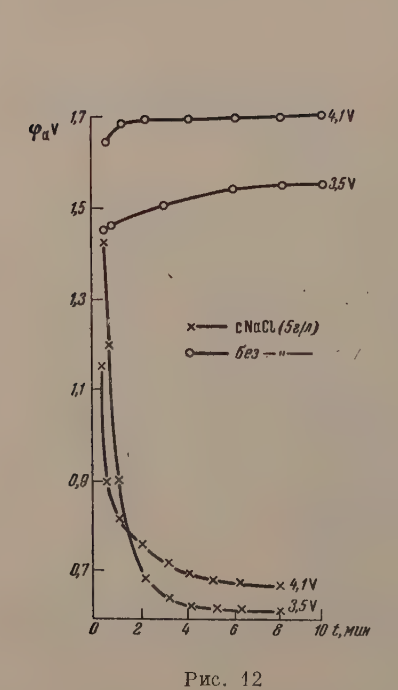


Рис. 12

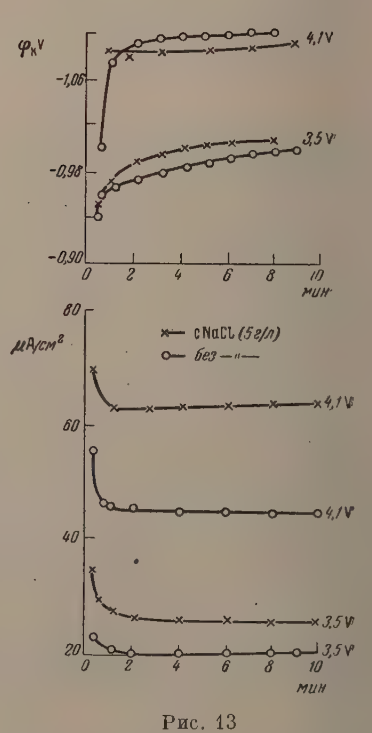


Рис. 13

снижению катодного потенциала (уменьшается величина концентрационной и химической поляризации при разряде ионов).

В случае осаждения никелевого порошка снижение потенциала из-за роста поверхности не в состоянии пересилить нарастание потенциала катода, обусловленное вышеописанным перераспределением потенциала анода на катод.

При введении NaCl в количестве 100 *г/л* и при $S_а = 200$ *см*^{2} аномальный ход кривых $i_к—t$ и $\varphi_к—t$ происходит в гораздо более короткий промежуток времени, быстро сменяясь обычным, наблюдаемым в отсутствие влияния пассивации никелевых анодов.

Это указывает на возможность использования метода кривых $i—t$ и $\varphi—t$ для нахождения оптимальных условий электролиза, необходимых для наиболее эффективного снижения пассивации никелевых анодов и связанного с ней расхода электрической энергии.

Данный метод позволяет также вести дальнейшие исследования в направлении выяснения влияния нестационарных явлений при электролизе никеля на процесс катодного осаждения этого металла.

ВЫВОДЫ

1. Обоснована необходимость широкого привлечения временных зависимостей для изучения кинетики электродных процессов, в частности измерений плотности тока и потенциала электрода во времени, при постоянном напряжении на ванне, как важного дополнения к классическому методу снятия поляризационных кривых.

2. Показана возможность использования зависимости $i—t$ и $\varphi—t$ для изучения нестационарных процессов при электролизе медного сернокислотного электролита (определение наличия концентрационной поляризации, изучение влияния поверхностно-активных веществ и предварительной обработки поверхности электрода).

3. При изучении нестационарных процессов в никелевом электролите М. А. Лошкарева обнаружено, что в установлении стационарного состояния важную роль играет процесс активирования никелевых анодов хлор-ионами. Показана возможность использования метода кривых $i—t$ и $\varphi—t$ для отыскания оптимальных условий процесса никелирования.

Днепропетровский государственный универсистет

Поступила 26.V.1955.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа и Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, 1952, стр., 22, 84.
2. А. Т. Ваграмян, Электроосаждение металлов, Изд-во АН СССР, 1950.
3. А. Г. Самарцев и К. С. Евстропьев, Журн. физ. химии, 5, 854, 1934.
4. А. Т. Ваграмян и З. А. Соловьева, Журн. физ. химии, 28, 1153, 1954.
5. Е. М. Скобец, Полярография на твердых электродах, Диссертация, Библиотека им. В. И. Ленина, 1951; Е. М. Скобец и Н. С. Кавецкий, Журн. физ. химии, 24, 1486, 1950.
6. Г. А. Емельяненко, Укр. хим. журн., 20, 508, 1954.
7. Н. А. Изгарышев и С. В. Горбачев, Курс теоретической электрохимии, Госхимиздат, М.—Л., 1951, стр. 345.
8. А. И. Левин, Б. А. Укше и Н. С. Брылина, ДАН, 88, 697, 1953.
9. А. Т. Ваграмян и Ю. С. Царева, ДАН, 74, 303, 1950.
10. М. А. Лошкарев, Труды Уральск. индустр. ин-та им. С. М. Кирова, сб. 24, Металлургиздат, 1947, стр.100.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РАСПАДА УГЛЕВОДОРОДОВ

VIII. ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК БУТИЛЕНОВ НА КИНЕТИКУ КРЕКИНГА ГАЗООБРАЗНЫХ АЛКАНОВ

А. Д. Степухович и И. К. Кроль

Изучение влияния продуктов крекинга углеводородов на течение процесса, как отмечалось [1], составляет неотъемлемую часть проблемы крекинга в целом.

Бутилены являются довольно распространенным продуктом распада углеводородов, начиная с бутана. Поэтому изучение их действия на крекинг, естественно, представляет интерес. Бутилены, со смесью которых приходится иметь дело, как при их получении, так и в продуктах крекинга, способны не только распадаться и полимеризоваться, но также изомеризоваться, что необходимо учитывать при изучении их влияния на крекинг. При малых давлениях полимеризациионным эффектом можно пренебречь.

Данные, имеющиеся в литературе по влиянию бутиленов на крекинг углеводородов, ограничиваются единичными опытами по влиянию смеси бутиленов на крекинг этана [2] и изооктана [3]. Однако полученных нами [2] далеко неполных данных недостаточно для определенных заключений о характере влияния.

Термический распад бутиленов изучен достаточно подробно, с точки зрения анализа получаемых продуктов [4]. Распад бутилена обсуждался в работах Райса [5] и А. В. Фроста [6].

А. В. Фрост предлагает цепной радикальный механизм для распада бутиленов. Бутен-1 распадается согласно А. В. Фросту по схеме

$$CH_2 = CHCH_2CH_3 \rightarrow CH_2{=}CH\dot{C}H_2 + \dot{C}H_3;$$
$$CH_3 + C_4H_8 \rightarrow CH_4 + CH_2 = CH\dot{C}HCH_3;$$
$$CH_2 = CH\dot{C}H_2 + C_4H_8 \rightarrow C_3H_6 + CH_2 = CH\dot{C}HCH_3;$$
$$2CH_2 = CH\dot{C}HCH_3 \rightarrow C_8H_{14}.$$

Для распада бутена-2 предлагалась следующая схема:

$$CH_3CH = CHCH_3 \rightarrow \dot{C}H_3 + CH_3CH = \dot{C}H;$$
$$\dot{C}H_3 + C_4H_8 \rightarrow CH_4 + CH_3CH = CH\dot{C}H_2;$$
$$CH_3CH = \dot{C}H + C_4H_8 \rightarrow C_3H_6 + CH_3CH = CH\dot{C}H_2;$$
$$2CH_3CH = CH\dot{C}H_2 \rightarrow C_8H_{14}.$$

Приведенные схемы приводят к образованию равных количеств метана и пропилена, что соответствует опыту. Однако, помимо метана и пропилена, образуются еще и заметные количества этана, этилена и бутадиена [6]. Для объяснения их появления А. В. Фростом была предложена нецепная радикальная схема распада, например, бутена-1:

$$CH_2 = CH - CH_2CH_3 \rightarrow CH_2 = \dot{C}H + \dot{C}_2H_5;$$
$$\dot{C}_2H_5 + C_4H_8 \rightarrow C_2H_4 + CH_2 = CH\dot{C}HCH_3;$$
$$\dot{C}_2H_5 + C_4H_8 \rightarrow C_2H_6 + CH_2 = CH\dot{C}HCH_3;$$
$$2CH_2 = CH\dot{C}HCH_3 \rightarrow C_4H_8 + C_4H_6,$$

в которой первичный распад приводит к этил- и винил-радикалам. Кроме того, реакция обрыва цепи сводится к реакции диспропорционирования.

В последнее время В. В. Воеводским [7] предложен новый радикально-цепной механизм крекинга олефинов, позволяющий объяснить наблюдаемые выходы различных продуктов и предсказывать состав продуктов еще неизученных реакций этого типа. Развитие цепи при распаде бутиленов может затрудняться тем, что аллильные радикалы $CH_2 = CH\dot{C}HCH_3$ и $CH_3CH = CH\dot{C}H_2$ являются весьма устойчивыми и отрыв атома H в CH_3-группе затруднен.

В. В. Воеводский указал на то, что наряду с реакцией диспропорционирования радикалов, предложенной А. В. Фростом, возможен также процесс перераспределения водорода между аллильным радикалом и молекулой бутилена, приводящий к образованию бутадиена и алкильного радикала:

$$CH_2 = CH\dot{C}HCH_3 + CH_2 = CHCH_2CH_3 \rightarrow C_4H_6 + CH_3\dot{C}HCH_2CH_3$$
$$\searrow C_4H_6 + \dot{C}H_2CH_2CH_2CH_3$$

Благодаря образованию алкильных радикалов облегчается развитие цепи, так как последние уже легко распадаются и дают пропилен, метан, этилен и этан. В свете этого следует учитывать, что распад бутиленов носит цепной характер, и при этом образуется пропилен. Если даже сами по себе молекулы бутенов не оказывают влияния на крекинг, то все же можно ожидать тормозящего действия на распад благодаря накоплению пропилена.

Правда, торможение за счет собственных продуктов распада углеводорода, пропилена, изобутилена и т. д. может оказаться сильнее и будет маскировать действие добавки бутиленов. Кроме того, в условиях, когда сами молекулы бутенов являются устойчивыми, можно ожидать некоторого различия в действии между бутеном-1 и бутеном-2 ввиду различного положения двойной связи по отношению к CH_3-группе, но это уже относится к более тонким различиям.

С другой стороны, α- и β-бутилены способны изомеризоваться при различных температурах

$$CH_2 = CHCH_2CH_3 \rightleftarrows CH_3CH = CHCH_3,$$

так что мы всегда в области температур крекинга имеем дело с равновесной смесью бутенов, даже если будем применять в опытах чистый бутен-1 или бутен-2.

Вопрос об изомеризации бутенов при различных температурах можно считать хорошо изученным [8, 9].

В данной работе мы исследовали влияние смеси бутиленов и бутена-1, которым мы располагали, на распад этана, пропана, бутана и изобутана. Опыты проводились при различных температурах, одинаковом начальном давлении углеводорода и различных концентрациях добавок смеси бутиленов или бутена-1.

Изучение распада чистых газов с добавками проводилось статическим методом, в вакуумной установке, откачиваемой до 10^{-5} *мм.* Реактором служил кварцевый цилиндрический сосуд емкостью 200 *мм*, нагреваемый до нужной температуры при помощи цилиндрической электрической печи. Температура реакционного пространства измерялась компенсационным методом, при помощи хромель-алюмелевой термопары с точностью до ± 1° С. Изменение давления в реакторе, сопровождающее распад, измерялось при помощи мембранного манометра через интервалы времени: 15 сек. в течение первых 2 мин., 30 сек. после 2-минутного хода реакции и через 2 мин. после 4 мин. от начала опыта.

Газы синтезировались по реакции Гриньяра, очищались обычным образом, осушались и после вымораживания испарялись в тщательно откачанные колбы установки. Смесь бутиленов была получена путем дегидратации нормального бутилового спирта над Al_2O_3 при 350° С и скорости 800 *мл/час*. Получающаяся смесь газов очищалась от спирта, осушалась, вымораживалась, откачивалась от следов воздуха и испарялась в эвакуированные емкости установки. Бутен-1 был получен из ЦИАТИМ (Центральный институт авиационных топлив и масел). Перед каждым опытом готовилась смесь углеводорода и добавки в нужном отношении, вымораживалась при температуре жидкого кислорода, откачивалась, испарялась в предреакторе и пропускалась в реактор, сообщавшийся с мембранным манометром.

ВЛИЯНИЕ БУТИЛЕНОВ НА РАСПАД ЭТАНА

Изучение влияния добавок бутиленов на распад этана является наиболее интересным. Как известно, при крекинге этана ни пропилен, ни изобутилен не образуются. Поэтому можно ожидать, что если добавки бутиленов обладают тормозящим действием, то оно проявится более заметно на этане, чем на других углеводородах. Если торможение вызывается молекулами бутиленов (или одного из них), то наиболее отчетливо оно должно проявиться в начале реакции, пока не стало заметным самоторможение. Если же бутилены распадаются с заметной скоростью, большей, чем скорость распада этана, то тормозящее действие на распад этана может оказать пропилен, являющийся продуктом распада бутиленов. Тогда тормозящее действие должно возрастать с течением реакции и наиболее резко проявиться не в начале, а спустя некоторое время, на более поздних стадиях реакции.

Были поставлены две серии опытов при давлении этана 20 *мм* в присутствии различных концентраций добавок смеси бутенов при температурах 612 и 635° С и одна серия опытов с добавками бутена-1 при 635° С. Результаты опытов приведены в табл. 1—3.

Таблица 1

Влияние смеси бутиленов на распад этана при 635°С

Время	°/₀ добавки						
	0	0,5	1	2	5	7	10
15 сек.	5,98	6,1	6,1	6,0	6,1	6,1	6,1
30 »	9,72	10,0	10,0	9,75	10,0	9,5	9,5
45 »	12,4	12,4	12,35	12,25	12,25	11,75	11,5
60 »	14,7	14,6	14,5	14,0	14,0	13,6	13,25
75 »	16,4	16,1	16	15,5	15,25	14,9	15,3
90 »	18,1	18	17,5	17,25	16,5	16,0	16,6
105 »	19,7	19,5	19,0	18,5	18,0	17,5	18,25
2 мин.	21,2	20,95	20,0	19,75	19,0	18,5	18,5
2,5 »	24,4	24,0	22,5	22,5	20,9	20,25	21,0
3 »	27,6	26,8	25,5	25,5	22,75	22,5	23,05
4 »	33,3	32,9	30,0	30,0	27	26,75	27,1
6 »	42,0	42,0	38,0	38,25	34,75	33,75	35,0
8 »	48,1	46,85	44,0	44,0	39,0	39,0	39,6
10 »	52,5	50,0	49,0	49,0	44,0	44,0	44,0

Таблица 2

Влияние бутена-1 на распад этана при 635°С

Время	°/₀ добавки					
	0	0,5	1,3	3	5	10
15 сек.	5,8	6,0	6,5	6,5	6,7	6,65
30 »	8,95	9,0	9,25	9,25	9,75	9,75
45 »	11,05	11,75	11,75	12,25	12,1	12,1
60 »	13,4	13,75	13,75	14,0	13,5	13,8
75 »	15,3	15,25	15,1	15,1	15,2	15,2
90 »	16,8	17,25	16,5	16,5	16,7	16,65
105 »	18,5	19,0	17,5	18,0	18,25	18,0
2 мин.	20,0	20,5	19,0	19,0	20,0	19,2
2,5 »	22,4	23,25	21,0	21,0	22,1	21,75
3 »	25,3	26,25	23,5	23,8	24,7	24,0
4 »	31,6	31,5	28,25	28,3	28,25	28,25
6 »	40,2	40,0	35,75	36,25	36,3	36,25
8 »	47,6	46,75	42,75	42,75	43,1	42,75
10 »	51,8	50,75	48,75	48,75	48,8	48,75

Как видно, добавки смеси бутиленов тормозят распад этана. При 635° торможение наступает не сразу, но спустя 1—1,5 мин. после начала реакции и затем усиливается вплоть до десятой минуты. С увеличением концентрации добавки бутиленов торможение обнаруживается на более ранних стадиях реакции и усиливается по мере ее течения. Такая же картина наблюдается в смесях этана с бутеном-1. С понижением температуры (612° С) торможение проявляется на более поздних этапах реакции и плавно растет к концу опыта. Эти результаты показывают, что смесь бутиленов или какой-либо один из них практически не влияет на распад этана. Но

Таблица 3

Влияние смеси бутенов на распад этана при 612°С

Время	% добавки					
	0	0,7	1,57	3	5	10
15 сек.	4,0	4,4	3,9	4,32	4,2	4,4
30 »	6,0	6,5	6,6	6,65	6,6	6,7
45 »	7,75	8,0	8,3	8,3	8,4	8,4
60 »	9,25	9,4	9,5	9,5	9,5	9,5
75 »	10,5	10,25	10,7	10,7	10,65	10,8
90 »	11,75	11,75	12,1	11,85	11,85	11,9
105 »	12,5	12,6	13,05	12,6	12,6	12,6
2 мин.	13,5	13,5	14,0	13 58	13,4	13,4
2,5 »	15,25	15,2	15,25	14,75	14,7	14,8
3 »	17,0	16,7	16,5	16,2	16	16,1
4 »	19,5	19,0	18,7	18,3	18,2	18,3
6 »	26,0	24,7	24,2	23,75	22,6	23,7
8 »	31,0	29,0	28,0	27,4	27,2	27,0

мере их собственного распада накопляется пропилен, который ока-вает уже заметное тормозящее действие. С другой стороны, при 635°С иблизительно 5%, а при 612° — 3% добавки вызывают насыщение в тор-озящем действии смеси бутиленов, так как с дальнейшим увеличением онцентрации добавки скорость распада этапа не изменяется. Имеется кже некоторое расхождение в данных по распаду чистого этана в сериях ытов этана со смесью бутиленов и бутеном-1 ри одинаковой температуре, повидимому, язанное с неодинаковым состоянием стенок этих опытах.

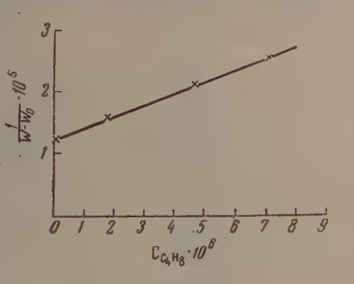


Рис. 1

Опытные данные табл. 1 мы попытались оличественно обработать при помощи урав-ения, предложенного А. Д. Степуховичем 0]:

$$\frac{1}{w - w_0} = A + Bc_{доб}, \quad (1)$$

котором w — скорость распада, и $c_{доб}$ — оответствующая концентрации тормозящей обавки и w_0 — скорость, соответствую-ая насыщению в действии добавки. Мы опустили, что тормозящее действие оказывается пропиленом, концент-ация которого к восьмой минуте распада приблизительно равна взятой опыте концентрации бутена-1, или смеси бутенов, так как распад буте-ов к этому времени успевает пройти почти полностью.

На рис. 1 изображены величины $\frac{1}{w - w_0}$ в зависимости от концент-аций добавки бутиленов, которые брались в опытах. Точки довольно орошо укладываются на прямую. Величины A и B, определяемые по рдинате вначале и наклону получающейся прямой при 635° С, имеют ачения $A = 1{,}28\cdot10^5$ и $B = 0{,}26\cdot10^{11}$.

Полученные значения неплохо согласуются с данными для пропилена, олученными в работе А. Д. Степуховича и Э. С. Швер [11], в которой при 0° С для A и B были найдены значения для A и B — $1{,}32\cdot10^5$ и $0{,}32\cdot10^{11}$ оответственно.

Несмотря на весьма приблизительный характер проведенной коли-ственной обработки, мы полагаем, что полученные при ее помощи ре-

зультаты являются довольно веским доводом высказанного нами пред положения о том, каким путем осуществляется торможение бутиленами

Бутен-1 тормозит распад этана (табл. 2) слабее, чем смесь бутено Происходит это, вероятно, потому, что распад бутена-1 дает в меньше степени пропилен, а преимущественно C_2H_6, C_2H_4 и C_4H_6. Последние ж не тормозят распада углеводородов [10, 12]. Правда, чистый бутен- в условиях крекинга должен довольно быстро изомеризоваться в бутен- и принять состав равновесной смеси, соответствующий температуре опыт Однако это, повидимому, не успевает произойти. В то же время смесь б тенов, полученная путем дегидратации бутилового спирта, более чем н 60% состоит из бутена-2, в продуктах распада которого преобладаю CH_4 и C_3H_6.

ВЛИЯНИЕ БУТИЛЕНОВ НА РАСПАД ПРОПАНА И БУТАНОВ

Были поставлены четыре серии опытов по изучению влияния добав смеси бутенов и бутена-1 на распад пропана при 590 и 620° С. Результат опытов по влиянию смеси бутенов приведены в табл. 4 и 5. Данные по

Таблица 4

Влияние смеси бутиленов на распад пропана при 590°С

Время	% добавки					
	0	0,3	0,97	2,7	5	10
15 сек.	6,4	4,8	5,5	7,38	7,0	8,5
30 »	10,25	6,8	8,6	11,66	11,75	12,25
45 »	13,25	9,2	11,75	14,52	14,75	15,75
60 »	15,25	11,5	14,0	16,66	17,0	18,5
75 »	17,0	12,5	15,75	19,04	19,0	20,25
90 »	18,4	15,0	17,25	20,85	20,25	22,5
105 »	20,0	17,25	18,0	21,9	22,5	24,25
2 мин.	21,0	18,0	19,75	24,28	23,75	25,0
2,5 »	23,0	19,0	21,9	26,9	26,75	28,25
3 »	27,25	23,25	24,25	29,28	29,1	30,75
4 »	29,1	22,5	28,25	32,85	32,75	34,25
6 »	34,75	32,0	35,25	39,04	39,75	39,75
8 »	38,25	35,75	39,75	42,38	43,75	43,75
10 »	41,0	38,25	43,75	46,18	48,0	48,0

воляют, скорее, говорить о несколько ускоряющем действии бутенов н распад пропана. Это небольшое ускорение происходит, повидимому, счет цепной реакции распада бутенов, доставляющей CH_3-радикал В этом случае торможение в процессе распада целиком должно быть обу ловлено пропиленом, образующимся от распада самого пропана.

По сравнению с тормозящим действием «собственного» пропилен накопляющегося достаточно быстро, влияние малых добавок пропил на, не сразу образующихся в результате распада бутенов, просто не метно. Поэтому отсутствие торможения в этом случае не является неож данностью.

Были поставлены также по четыре серии опытов по распаду бутана изобутана в присутствии различных количеств смеси бутенов и бутен при 548 и 574° С и начальном давлении углеводорода 20 *мм*. Результа опытов по влиянию смеси бутенов на распад бутанов приведены в таб 6—9. Для бутанов при 574 и 548° С смесь бутенов практически влияет на их распад. Наблюдается лишь небольшое ускорение на сам малых процентах добавки для бутанов при 574°, которое отсутствует п 548°. Отсутствие тормозящего влияния понятно, так как продукта

Таблица 5

Влияние смеси бутиленов на распад пропана при 620°C

Время	% добавки					
	0	0,5	1	2	5	10
15 сек.	13,9	14,6	12,5	13,5	13,5	13,5
30 »	18,9	20	18	19	20	19,5
45 »	22,4	24,6	21,5	23,15	23,9	23,15
60 »	25,9	27,25	25,1	26,75	27,6	27,6
75 »	29	31,75	27,6	30	30	30
90 »	32,6	33,5	29,7	31,75	33	33
105 »	33,4	36	33,6	34	35	35
2 мин.	35,7	37,5	33,9	35	37,1	36,75
2,5 »	38,6	41	37,3	37,1	40	39
3 »	41	43,5	43	39	42,25	42
4 »	45,3	47	44,2	43	46,5	46
6 »	51	51,25	50,5	48	51,25	50,5
8 »	54	54	54	49,5	54	53
10 »	55,8	56,5	57	52,5	56,75	55,5

Таблица 6

Влияние смеси бутенов на распад бутана при 574°C

Время	% добавки				
	0	0,23	3,1	5	10
15 сек.	5,71	5,95	4,72	6,0	5,25
30 »	9,52	10,0	8,35	10,25	8,5
45 »	12,85	13,33	11,7	13,25	11,75
60 »	14,76	15,23	14,7	15,7	14,75
75 »	16,66	17,61	15,4	17,5	17,0
90 »	18,0	19,52	17,8	19,25	18,4
105 »	20,0	21,42	19,45	21,7	20,0
2 мин.	21,42	22,85	21,0	23,0	21,75
2,5 »	24,76	25,76	24,2	26,1	25,25
3 »	26,66	28,57	27,1	28,9	28,0
4 »	31,19	33,57	31,1	34,1	33,75
6 »	38,85	40,95	38,0	41,0	41,0
8 »	43,61	46,19	44,2	45,9	46,25
10 »	49,14	50,0	50,2	49,5	50,0

спада бутанов являются пропилен и изобутилен, накопляющиеся с са-го начала распада в заметных количествах, и с тормозящим действием торых не могут конкурировать малые количества пропилена, образую-щеся при распаде бутенов [13, 14].

РАСПАД БУТИЛЕНОВ

Были поставлены также опыты по распаду бутена-1 и смеси бутенов и начальном давлении 5 *мм* и 612° С. Результаты опытов приведены на с. 2.

Вначале смесь бутенов и бутен-1 распадаются практически с одинако-й скоростью, но спустя минуту распад смеси бутенов тормозится со еменем сильнее, чем распад бутена-1. Этот результат (рис. 2) подтверж-

Таблица 7

Влияние смеси бутенов на распад бутана при 548°С

Время	°/₀ добавки					
	0	0,5	1,5	3	5	10
15 сек.	4,7	5,0	4,75	5,25	5,75	4,75
30 »	8,0	8,0	7,75	9,0	8,9	7,75
45 »	10,15	10,5	10,5	11,25	11,5	10,25
60 »	12,4	12,75	12,75	13,5	13,3	12,75
75 »	14,45	14,5	14,25	15,25	14,8	14,75
90 »	15,9	15,5	16,0	16,5	16,3	16,0
105 »	17,4	16,75	17,0	18,0	17,8	17,5
2 мин.	18,6	18,0	18,25	19,5	18,8	19,0
2,5 »	20,9	20,0	20,0	21,25	21,0	21,1
3 »	23,25	22,0	22,25	23,25	22,7	23,6
4 »	27,3	26,5	26,25	27,25	26,4	28,0
6 »	32,7	32,5	33,0	33,25	32,5	33,5
8 »	37,1	36,75	38,0	36,55	36,7	37,2
10 »	40,8	40,75	41,8	40,25	39,7	42,1

дает предположение о более быстром накоплении пропилена при распад бутена-2, чем при распаде бутена-1. Данные опытов довольно хорош удовлетворяют уравнению А. И. Динцеса и А. В. Фроста [6].

Подчиняемость уравнению Динцеса-Фроста указывает на гетерогенно гомогенный и вместе с тем цепной характер распада бутиленов, так ка

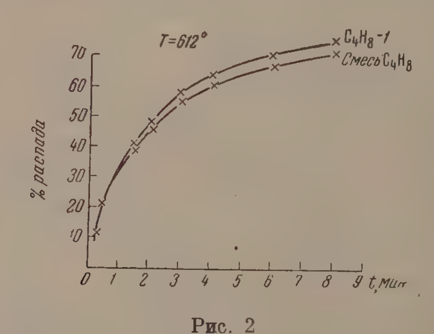


Рис. 2

само уравнение может быть выведено лишь из предположения о гетер генном зарождении цепей [15].

Если предположить для бутена-2 следующую конкретную цепную сх му распада через радикалы:

$CH_3CH = CHCH_3 \rightarrow CH_3CH = \dot{C}H + \dot{C}H_3 \rightarrow \dot{C}H_2CH = CH_2 + \dot{C}H_3;$ (

$\dot{C}H_3 + CH_3CH = CHCH_3 \rightarrow CH_4 + \dot{C}H_2CH = CHCH_3;$ (

$\dot{C}H_2CH = CHCH_3 + CH_3CH = CHCH_3 \rightarrow CH_2 = CHCH = CH_2 + CH_3CH_2\dot{C}HCH_3;$ (

$CH_3CH_2\dot{C}HCH_3 \rightarrow \dot{C}H_3 + C_3H_6;$ (

$\dot{C}H_3 + C_3H_6 \rightarrow CH_4 + \dot{C}H_2CH = CH_2;$ (

$\dot{C}H_3$ + стенка → адсорбат; (

$\ddot{C}H_2CH = CH_2 + \ddot{C}H_2CH = CH_2 \rightarrow C_4H_6 + C_2H_4,$ (

Таблица 8

Влияние смеси бутенов на распад изобутана при 548°C

Время	% добавки					
	0	0,5	1	3	5	10
15 сек.	6,75	7,05	6,85	7,25	6,7	6,75
30 »	10,1	10,25	10,0	10,4	10,0	10,1
45 »	12,25	12,4	12,2	12,6	12,1	12,5
60 »	14,8	15,0	14,9	15,9	14,75	14,75
75 »	16,75	17,1	16,95	17,2	16,75	16,75
90 »	18,15	18,5	18,3	18,6	18,25	18,2
105 »	19,6	19,9	19,75	20,1	19,75	19,75
2 мин.	20,15	20,75	21,0	21,15	20,75	20,85
2,5 »	23,1	23,0	23,25	23,25	23,0	23,25
3 »	25,1	25,45	25,5	25,75	25,3	25,5
4 »	29,45	29,6	29,8	29,75	29,25	29,65
6 »	33,85	34,2	34,45	34,3	33,5	34,0
8 »	38,8	39,25	39,15	39	38,4	38,65
10 »	43,2	43,8	43,6	43,6	42,75	43,1

Таблица 9

Влияние смеси бутенов на распад изобутана при 573°C

Время	% добавки					
	0	0,5	1,5	3	5	10
15 сек.	8,4	9,0	8,6	9,0	9,25	9,25
30 »	13,6	14,75	14,5	14,0	14,5	14,5
45 »	17,2	17,6	17,1	17,5	17,0	17,0
60 »	20,0	20,5	19,5	20,0	19,5	20,0
75 »	22,2	23,0	21,9	22,5	21,8	22,6
90 »	24,3	25,25	24,5	25,0	24,2	24,8
105 »	26,4	27,25	26,6	27	26,2	26,8
2 мин.	28,0	29,1	29,5	—	27,6	28,5
2,5 »	31,3	32,75	32,0	32,75	31,2	31,8
3 »	34,2	35,25	34,3	35,25	33,6	34,3
4 »	39,1	39,0	39,0	39,75	38,2	39,0
6 »	46,4	47,25	46,4	47,0	46,3	47,0
8 »	49,5	59,5	50,0	50,5	49,2	49,4
10 »	52,5	53,0	53,6	53,0	51,9	53,0

о замедление распада происходит благодаря обрыву цепей в объеме путем еакции (5), в результате которой происходит замена активного радикала оразздо менее активным аллил-радикалом, но реакция (1) может происхоить на стенке, и по литературным данным для бутена-1 энергия активации равна 61,5 *ккал* [16]. Можно показать, что вышеприведенная схема риводит к уравнению для скорости заторможенного распада [10].

ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние смеси бутенов на крекинг газообразных алканов ри различных температурах (548—635° C) и концентрациях добавок),5—10%) и при постоянном начальном давлении углеводородов (20 *мм*).

2. Показано, что добавки смеси бутенов и бутена-1 тормозят распад тана и не тормозят распада других алканов.

3. Тормозящее действие бутенов на крекинг этана обнаруживается е в начале реакции, но спустя некоторое время и усиливается с дальнейим распадом.

4. Показана выполнимость уравнения заторможенного распада А. Д. Степуховича для моментов времени, соответствующих практически полному распаду добавки, и вычислены коэффициенты кинетического уравнения заторможенного распада.

5. Предположено, что торможение в случае этана вызывается продуктами распада — пропиленом, а не молекулами бутенов. Тормозящее действие добавок бутенов для всех других алканов перекрывается тормозящим действием собственных продуктов распада (пропилен, изобутилен).

6. Изучен распад смеси бутенов и бутена-1 при низких давлениях (5 *мм*) и показано, что распад носит самотормозящий характер, кинетика которого описывается уравнением Динцеса — Фроста.

7. Высказано предположение о гетерогенно-гомогенном характере цепной реакции распада бутенов.

Саратовский государственный
университет им. Н. Г. Чернышевского

Поступила
22. VII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Степухович, ДАН, 90, 213, 1953.
2. А. И. Динцес, Д. А. Квятковский, А. Д. Степухович, А. В. Фрост, Журн. общ. химии, 7, 1754, 1937.
3. М. П. Ешевская, Журн. общ. химии, 9, 2182, 1939.
4. Г. Эглофф, Р. Э. Шаад, Ч. Д. Лоури, Г. Т. Болчьман и Б. Левинсон, Разложение и полимеризация углеводородов, ОНТИ, Ленинград, 1935, стр. 183—185.
5. Ф. О. Райс, К. К. Райс, Свободные алифатические радикалы, ОНТИ, Ленинград, 1937.
6. А. В. Фрост, Усп. химии, 8, 956, 1939.
7. В. В. Воеводский, ДАН, 94, 909, 1954.
8. F. E. Frey, W. F. Hyppke, Ind. Ed., 25, 54, 1933
9. В. В. Коробов, А. В. Фрост, Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов, ГНТИ., М, вып. 3, 365, 1951.
10. А. Д. Степухович, Журн. физ. химии, 24, 513, 1950; ДАН, 89, 5, 1953.
11. А. Д. Степухович и Э. С. Швер, Журн. физ. химии, 27, 1013, 1953.
12. А. Д. Степухович и Л. В. Деревенских, Журн. физ. химии, 28, 199, 1953.
13. А. Д. Степухович и А. М. Чайкин, Журн. физ. химии, 27, 1737, 1953.
14. А. Д. Степухович и Г. П. Воробьева, Журн. физ. химии, 28, 1361, 1954.
15. А. Д. Степухович, Журн. физ. химии, 28, 11, 1954.
16. M. Szwarc, Chem. Rev., 47, 75, 1950.

ОРИЕНТАЦИЯ КРИСТАЛЛИТОВ В ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ОСАДКАХ ОЛОВА

С. М. Кочергин и В. Н. Никулин

Изучению текстуры электролитических осадков металлов посвящен д работ [1—5]. Однако менее всего исследовано влияние условий элект- лиза на ориентацию кристаллитов в электроосажденном олове. Нам звестны лишь результаты электронографического исследования осадков ова, полученных из щелочно-хлоратных ванн [6]. Была найдена тексту- по оси волокон (001).

Н. Н. Грацианский и П. Ф. Калюжная [7], исследуя структуру элект- итического олова, рентгенографически установили, что параметры ементарной решетки у олова, осажденного из сернокислого электро- та, больше, чем у осадков из станнатных ванн. Как предполагают ав- ы, это может происходить за счет включенного в осадок водорода. итывая необходимость пополнения экспериментальных данных о тек- ре электролитических осадков олова, нами было проведено исследова- е влияния условий электролиза на характер ориентации кристаллитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы осадков олова получались в электролитической ванне ем- стью в 250 или 500 *мл* при расстоянии между электродами 8 *см*. Аноды ли приготовлены из 99,9% олова. Отношение площади анода к катоду внялось 2 : 1. Осаждение производилось на зеркально полированную верхность меди и олова. Площадь электрода составляла 5 $см^2$. Поверх- сть катодов обнаруживала неориентированное расположение кристал- тов. Электролиты готовились из химически чистых солей. Температура держивалась с точностью до 1°. Толщина осадков олова колебалась ределах 60—120 μ. Все осадки исследовались рентгенографически по оду отражения; применялось излучение меди. Диаметр камеры был *мм*, угол установки менялся от 19 до 34°. Расчет текстуры производился литическим методом [8]. С образцов были сняты микрофотографии и увеличении в 300 и 500 раз.

Результаты исследования сведены в таблицу и представлены рентгено- ммами (рис. 1—6).

Повышение плотности тока при получении осадков из сернокислого ктролита, начиная с 5 А/$дм^2$, уменьшает степень совершенства тек- ры.

Высокая степень совершенства ориентации кристаллитов возникает введении в сернокислый электролит 0,2—1,5 *г* фенола и 3 *г* желатины. том случае осаждение производилось на оловянный катод, при $D_к$— $дм^2$ и 25° С.

При изменении температуры в процессе осаждения от 25 до 35° С, ебаниях в составе электролита и количеств добавок к нему в осадках никают ориентации кристаллитов по другим осям (рис. 5, 6). Однако формы являются менее устойчивыми и не всегда воспроизводимы от азца к образцу.

В целях выяснения влияния структуры поверхности катода на ориен- ию кристаллитов в осадках олова были проведены следующие опыты. едных и алюминиевых катодов снимались гальванопластические образ-

Влияние состава электролита на характер ориентации кристаллитов в электролитических осадках олова

Состав электролита, г/л		Плотность тока, А/дм²	Температура, °С	Характер текстуры
$Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O$ $NaOH$ CH_3COONa H_2O_2	75 10 25 2	1—2	60—75	Осадки по преимуществу имеют неориентированное расположение кристаллитов или обнаруживают слабую текстуру. Текстура улучшается с уменьшением величины зерна (рис. 1, 2)
$SnSO_4$ H_2SO_4 Клей столярный Добавки: фенол желатина	55 100 0,5—1 0,2—15 3	1—2	25	Ярко выраженная текстура по оси (001) и при введении добавок (221) (рис. 3, 4).

цы. Затем рентгенографически исследовалась как сторона осадка, ранее прилежавшая к катоду, так и его внешняя сторона. Анализ рентгенограммы показывает, что первые слои осаждающегося на катоде олова воспроизводят структуру катода, а затем, по мере роста, образуется текстура, характерная для данных условий электролиза.

ВЫВОДЫ

Электролитические осадки олова могут быть получены как с неориентированным расположением кристаллитов, так и с ярко выраженной аксиальной текстурой. Осадки, полученные из станнатного электролита, имеют слабо выраженную ориентацию кристаллитов; она улучшается с уменьшением зерна и достижением достаточной толщины осадка. При осаждении олова из сернокислого электролита отчетливо выявляется текстура. Ее характер и степень совершенства зависят от действия добавок к электролиту. Если величина зерна под влиянием добавок уменьшается — улучшается текстура.

Изменение плотности тока и температуры ведет к изменениям как оси текстуры, так и степени ее совершенства. Обычно повышение температуры до 50° и плотности тока выше 5А/дм² ведет к уменьшнию ориентации кристаллитов.

Микрофотографии обнаруживают зависимость текстуры от величины зерна осадка. Из одного электролита путем прибавления к нему активных добавок, изменяющих величину зерна, можно получить текстуру по различным осям и с различной степенью совершенства.

Казанский химико-технологический институт им. С. М. Кирова

Поступила 4. VII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. К. М. Горбунова, Труды Второй конференции по коррозии металлов при АН СССР, Металлургиздат, т. II, 1943, стр. 142.
2. В. В. Михайлов, Усп. химии. 23, 724, 1949.
3. А. Г. Ваграмян, Электроосаждение металлов, Изд-во АН СССР, 1950.
4. С. М. Кочергин, Труды Казанск. химико-технол. ин-та им. С. М. Кирова, Татгосиздат, № 11; 25, 1947.
5. С. М. Кочергин, Труды Казанск. химико-технол. ин-та им. С. М. Кирова, № 18; 48, 1954.
6. J. Finch a., A. L. Williams, Trans. Farad. Soc., 31, 564, 1935
7. Н. Н. Грацианский и П. Ф. Калюжная, Труды Второй Всесоюзной конференции по теоретической электрохимии, Изд-во АН УССР, Киев, 1949.
8. Л. С. Палатник, Журн. техн. физики, 6, 1625, 1936.

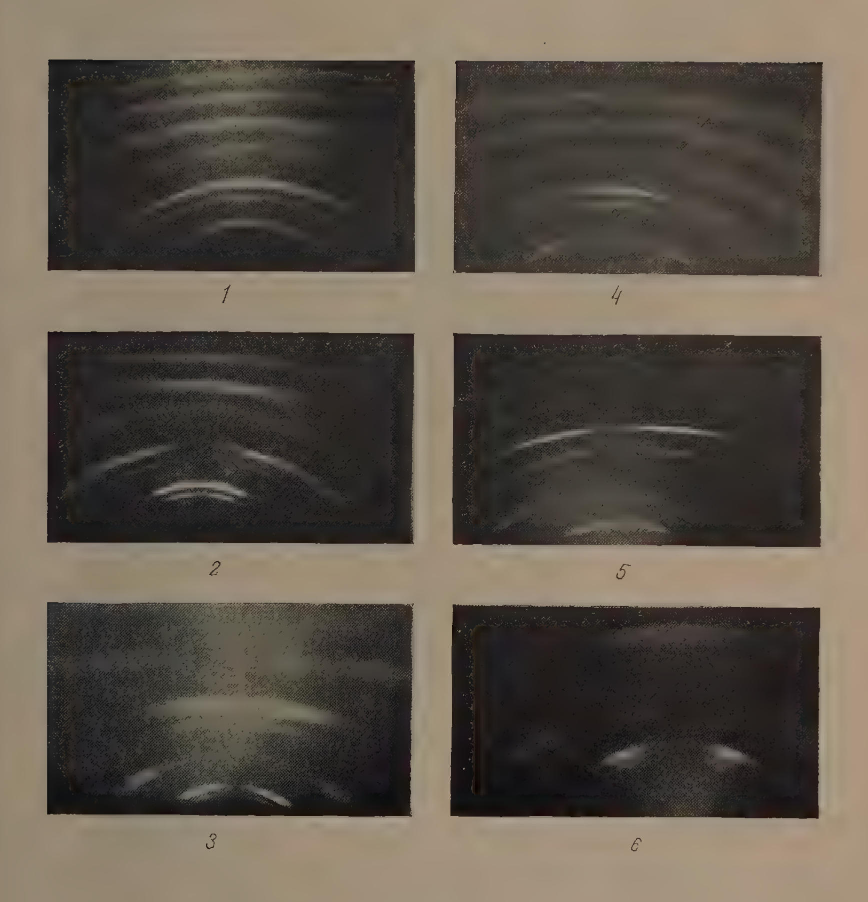


Рис. 1—6

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ ПЛАТИНИРОВАННОЙ ПЛАТИНЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

III. ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА В АТМОСФЕРЕ АЗОТА

М. И. Николаева и А. И. Шлыгин

В предыдущих статьях [1,2] нами было показано существенное ияние на процесс спекания атмосферы газа (H_2 и O_2), в которой произдилась термическая обработка.

В настоящей работе приводятся опытные данные, характеризующие оцесс спекания в атмосфере азота. Методика эксперимента и описание акционной ячейки были даны в [1]. Термическая обработка произдилась при температурах 20, 100, 200, 300, 400, 500° С.

Влияние термической обработки на каталитическую активность планированной платины по отношению реакции разложения перекиси дорода представлены в таблице.

Температура термической обработки, °С	Величина истинной поверхности, S, $см^2 \cdot 10^{-5}$	Адсорбционная способность в атомах водорода, $A \cdot 10^{-19}$	Наблюдаемая каталитическая активность, $k \cdot 10^2$	Истинная каталитическая активность, $\frac{k}{S} \cdot 10^7$
20	1,3	7,4	4,5	3,4
100	0,98	4,8	4,0	4,0
200	0,75	3,2	3,5	4,6
300	0,35	1,7	1,9	5,4
400	0,08	0,3	0,9	11
500	0,03	0,15	1,5	50

По обычным представлениям термическая обработка, приводящая рекристаллизации поверхности, должна вызывать непрерывное уменьение каталитической активности по мере повышения температуры. днако зависимость оказывается более сложной. Нагревание при 100 и 0° мало влияет на каталитическую активность поверхности, и лишь рмическая обработка при 300 и 400° приводит к резкому уменьшению тивности, причем константа скорости составляет около 20% от первочального значения. Однако нагревание при 500° вызывает значительное тивирование контакта.

Формальное рассмотрение полученных данных может привести к выду, что спекание в атмосфере азота аналогично спеканию в вакууме, так к в последнем случае, по данным Мекстеда и Муна [3], явное уменьшение тивности наблюдалось при 250°, а при 400° С она составляла 2,6% исходной.

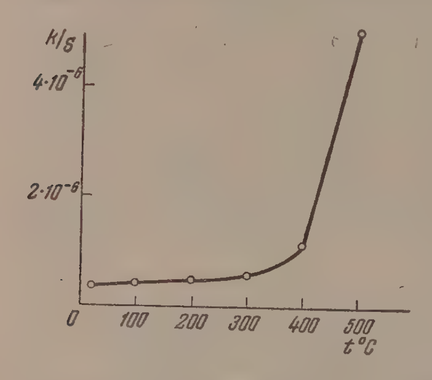
Хотя такое соответствие влияния термической обработки в вакууме азоте кажется естественным, поскольку азот при обычной и несколько вышенной температурах на платине не адсорбируется, по нашему мнею, это сходство является кажущимся. Прежде всего необходимо от-

метить факт явного активирования поверхности при нагревании до 500°, что указанными авторами не наблюдалось.

Вскрытие истинного механизма спекания невозможно путем изучения только изменения суммарной активности контакта. Необходимо одновременное исследование изменения величины истинной поверхности и адсорбционной способности, что и производилось в настоящей работе электрохимическими методами при помощи снятия кривых заряжения после соответствующей термической обработки поверхности.

Оказывается, что величина истинной поверхности электрода-катализатора, определяемая по емкости двойного слоя, начинает заметно уменьшаться уже при 100° и при 400° составляет 6% от первоначального значения (столбец 2 таблицы).

Основываясь на этих данных, нами построена кривая зависимости истинной активности поверхности [наблюдаемой активности, отнесенной к 1 $см^2$ истинной поверхности — k/S] от температуры термической обработки, представленная на рисунке.



Как видно, при учете уменьшения поверхности вид зависимости активность — температура оказывается уже совершенно иным.

Нагревание до 300° приводит к относительно небольшому активированию поверхности, а при более высокой температуре имеет место резкое возрастание истинной активности, достигающей при 500° значения, в 15 раз превышающего первоначальное.

Из рассмотрения характера кривой можно сделать вывод, что до 300° азот на платине специфически не адсорбируется, и термическая обработка приводит к постепенной рекристаллизации, сопровождающейся уменьшением истинной поверхности, аналогично термической обработке в вакууме.

Одновременно имеет место некоторая термическая активация поверхности, которая резко возрастает при температурах свыше 300°, что, по нашему мнению, указывает на наличие активированной адсорбции азота, действие которого, повидимому, обусловлено увеличением параметров решетки катализатора.

Таким образом и при термической обработке поверхности в атмосфере азота правильное понимание процесса спекания требует учета как естественной рекристаллизации, приводящей к уменьшению величины истинной поверхности, так и наличия активирования поверхности.

Влияние термической обработки на адсорбционную способность платинированной платины отражено в таблице.

По мере возрастания температуры термической обработки адсорбционная способность поверхности по отношению к водороду непрерывно падает, причем при 500° уменьшается примерно в 50 раз. Это уменьшение адсорбции обусловлено главным образом уменьшением величины истинной поверхности (см. таблицу), и наблюдаемая термическая активация в отношении реакции разложения перекиси водорода не имеет места в отношении адсорбции.

ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние термической обработки платинированной платины в атмосфере азота на ее адсорбционные и каталитические свойства.

2. Адсорбционная способность платинированной платины уменьшает-

я пропорционально температуре термической обработки за счет умень-
іения величины истинной поверхности.

Скорость рекристаллизации в атмофере азота гораздо меньше, чем атмосфере водорода, но несколько больше, чем в атмосфере кислорода.

3. Показано, что термическая обработка в атмосфере азота приводит аряду с рекристаллизацией к активированию поверхности по отношению реакции разложения перекиси водорода, особенно ярко выраженному ри температурах свыше 300°, что, по нашему мнению, обусловлено налом активированной адсорбции азота, приводящей к деформации ретки катализатора.

4. Факт активирования поверхности нагретыми газами, установленый нами в случае H_2, O_2 и N_2, является, повидимому, общим явлением ри спекании.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
5. VII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

М. И. Николаева и А. И. Шлыгин, Журн. физ. химии, 24, 427, 1950.
М. И. Николаева и А. И. Шлыгин, Журн. физ. химии, 24, 534, 1950.
E. B. Maxted a. C. H. Moon, Journ. Chem. Soc., 393, 1935.

ТЕКСТУРА СЛОЕВ СЕЛЕНА, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ

Е. А. Шугам

Вопрос о текстуре слоев металлического селена, полученных разли ными способами, в последнее время неоднократно освещался в нашей зарубежной литературе. Показано, что в зависимости от условий нан сения слоя может образоваться текстура с плоскостью $11\bar{2}0$ или с пло костью $10\bar{1}2$. Первая текстура получена для селена, нанесенного прессов нием [1]. Вторая для слоев селена, полученных осаждением из газов фазы на холодную подкладку [2].

Текстура слоев селена, полученных осаждением из газовой фазы пр различных температурах, позднее была подробно исследована Д. Н. Н следовым, В. А. Дориным и И. М. Дикиной [3]. Ими показано, что пр осаждении селена на горячую пластину слои селена имеют текстуру с пло костью $11\bar{2}0$, при осаждении селена на холодную пластину образуется те стура с плоскостью $10\bar{1}2$.

Проведенные нами рентгенографические исследования текстуры сло селена, нанесенных на пластины путем испарения при разных температ рах, полностью совпадают с результатами, полученными в работе [3 Кроме слоев селена, полученных испарением в вакууме, нами был исследованы также слои, полученные электролизом в кислой и щелочно среде. Условия электролитического выделения селена описаны Хиппелем [4

Мы провели рентгенографическое исследование слоев селена, выделе ных из 20 N кислого раствора при плотностях тока 1; 1, 5; 2; 3; 6 и 20 А/$дм^2$ Съемки проводились с медным анодом по методу отражения от шлифа пр углах скольжения α, равных $9^1/_2$ и $18^1/_2$°. Рентгенограммы показывают, ч все образцы обладают ярко выраженной текстурой. Повидимому, исслед ванные нами слои селена также обладают текстурой с плоскостью $10\bar{1}$

Для подтверждения этого предположения был произведен расчет ра пределения интенсивностей для текстур с плоскостью $10\bar{1}2$ и 0001 (после нес в соответствии с предложением Кребса [2]). Расчет проводился принципу, указанному в [1]. Для каждой интерференции вычислял угол φ между отражающей плоскостью и предполагаемой плоскость текстуры, угол $\delta = \alpha \pm \varphi$ между первичным пучком и отражающе плоскостью и угол $\Delta = |\delta - \theta|$, где θ — угол Брэгга для данной пло кости. Чем меньше значение Δ, тем ближе угол δ совпадает с брэгговск углом и тем сильнее должен быть рефлекс от данной отражающей пло кости. Расчет для плоскости $10\bar{1}3$ проведен с целью выяснен надежности определений плоскости текстуры при помощи данного спосо расчета. Данные расчета приведены в табл. 1, которая показывает, что лу ше всего совпадают с опытными данными результаты расчета величин для текстуры с плоскостью $10\bar{1}2$. Результаты расчета для текстуры с пло костью $10\bar{1}3$ совпадают с опытом несколько хуже: для интерференции 10 резко усилившейся, Δ имеет значения даже большие, чем для интерфере ции $30\bar{3}1$, которая не видна совсем; для интерференции $11\bar{2}3$ наблюдает обратное изменение интенсивности по сравнению с тем, какое мож

* Все опыты по электролитическому выделению селена, в результате которых бы получены исследованные нами образцы, проведены инженером М. М. Шерстинско

Таблица 1

Плоскость $hkil$	θ_{Cu}	$I_{выч}$ [1]	$I_{оп}$ [5]	$I_{оп\ 9\frac{1}{2}}$	$I_{оп\ 18\frac{1}{2}}$	Для плоскости $10\bar{1}2$		Для плоскости 0001		Для плоскости $10\bar{1}3$	
						$\Delta_{9\frac{1}{2}}$	$\Delta_{18\frac{1}{2}}$	$\Delta_{9\frac{1}{2}}$	$\Delta_{18\frac{1}{2}}$	$\Delta_{9\frac{1}{2}}$	$\Delta_{18\frac{1}{2}}$
$10\bar{1}0$	12	55	33			55	63	97	115	64	72
$10\bar{1}1$	15	100	100	с.	ср.	14	22	48	66	23	31
$11\bar{2}0$	21	17	27			50	60	89	107	66	74
$10\bar{1}2$	22	39	40	о. с.	о. с.	$12\frac{1}{2}$	$3\frac{1}{2}$	23	41	2	6
$11\bar{2}1$	23	28	33			25	33	26	44	41	49
$20\bar{2}0$	24	3	—			$42\frac{1}{2}$	51	85	103	52	60
$20\bar{2}1$	26	30	27			20	28	56	74	31	39
0003	} $28\frac{1}{2}$	23	20	о. с.	с.	14	23	9	9	5	13
$11\bar{2}2$						6	15	3	25	20	28
$10\bar{1}3$	} $30\frac{1}{2}$	25	27	ср.	с.	13	4	7	25	20	12
$20\bar{2}2$						2	7	33	51	9	17
$21\bar{3}0$	33	22	20			35	43	76	94	49	57
$21\bar{3}1$	$34\frac{1}{3}$	8	—			19	28	59	77	33	41
$11\bar{2}3$	36	2	13	сл.	ср.	$6\frac{1}{2}$	$2\frac{1}{2}$	7	11	3	11
$30\bar{3}0$	38	0	—			19	37	71	89	38	46
$20\bar{2}3$	} 39	1	0			20	12	14	32	10	2
$21\bar{3}2$		2				1	10	41	59	17	25
$30\bar{3}1$	40	7	—			12	21	56	74	23	21
$10\bar{1}4$	41	5	7	ср. сл.	ср.	17	8	8	10	29	21
$30\bar{3}2$	43	6	7	ср. сл.	ср. сл.	4	5	32	50	6	14

было бы ожидать по изменению Δ. Еще большее несоответствие с опытными данными имеет место для расчета текстуры с плоскостью 0001. Это можно объяснить тем, что плоскость 0001 составляет с наиболее вероятной плоскостью текстуры $10\bar{1}2$ больший угол (33°), чем плоскость $10\bar{1}3$ (8°).

Таким образом, плоскость $10\bar{1}2$ является наиболее вероятной плоскостью текстуры для слоев селена, полученных электролизом в кислой среде. Характерным для данной текстуры является исчезновение ряда интерференций: при $\Delta > 20°$ интерференции средней силы уже не видны. Это связано, повидимому, с малым рассеянием текстуры.

Из табл. 2 видно, что соотношение интенсивностей линий не изменяется в процессе последующей термообработки образца и принципиально одинаково для образцов, полученных при разных плотностях тока. Очевидно, текстура исследованных слоев селена в общем не зависит от плотности тока и не изменяется при последующей термообработке.

Рентгенографические исследования слоев селена, полученных в щелочной среде, показали, что эти слои не обладают ярко выраженной текстурой. Соотношение интенсивностей на рентгенограммах этих образцов отвечает соотношению интенсивностей, характерному для порошкообразного гексагонального селена. Все образцы, выделенные при электролизе в щелочной среде, содержали лишь очень тонкий слой селена. Даже при съемке на излучении хрома на рентгенограммах видны слабые линии селена и значительно более сильные линии основы.

В заключение автор приносит благодарность Г. С. Жданову за внимание к работе.

Таблица 2

Плоскость $hkil$	Плотности тока, А/дм²						Термообработка			Щелочн. электролит
	1	1,5	2	3	6	20	150° 15 мин.	150° 30 мин.	218° 50 мин.	
$10\bar{1}0$										с.
$10\bar{1}1$	с.	с.	ср.	с.	с.	о. с.	с.	с.	с.	о. с.
$11\bar{2}0$										ср. сл.
$10\bar{1}2$	о. с.	о. с.	о. с.	о. с.	о. с.	о. с.	о. с.	о. с.	о. с.	ср. с.
$11\bar{2}1$										ср. сл.
$20\bar{2}0$										
$20\bar{2}1$										
0003, $11\bar{2}2$	с.	о. с.	о. с.	с.	с.	о. с.	с.	с.	с.	сл.
$10\bar{1}3$, $20\bar{2}2$	ср.	ср.	ср.	ср.	ср.	ср.	ср.	ср.	ср.	сл.
$21\bar{3}0$				о. о. сл.	о. сл.					о. сл.
$21\bar{3}1$										сл.
$11\bar{2}3$	ср. сл.	сл.	сл.	ср. сл.	сл.	ср. сл.	ср. сл.	ср. сл.	ср. сл.	сл.
$20\bar{2}3$										сл.
$30\bar{3}1$										
$10\bar{1}4$	ср. сл.	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.
$30\bar{3}2$										о. сл.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что слои селена, выделенные электролизом в кислой среде, обладают текстурой с плоскостью $10\bar{1}2$.

2. Эта текстура не изменяется при последующей термообработке и не зависит от плотности тока в пределах от 1 до 20 А/*дм*².

3. Слои селена, полученные электролизом в щелочной среде, не обладают ярко выраженной текстурой.

Институт химических
реактивов
Москва

Поступила
5. VII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Жданов, Ю. В. Шарвин, Журн. физ. химии, **19**, 160, 1945.
2. H. Krebs, Zs. Metallkud., **40**, 34, 1949.
3. Д. Н. Наследов, В. А. Дорин, И. М. Дикина, Журн. техн. физики, **25**, 29, 1955.
4. A. Hippel, Journ. Chem. Phys., **18**, 1243, 1950.
5. Hanawolt, Frevel, Rinn, Ing. Eng. Chem. An. Ed., **10**, 457, 1938.

ОБ ОКИСЛЕНИИ СЕРНИСТОГО АНГИДРИДА НА АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕ ЖИДКОСТНО-КОНТАКТНЫМ МЕТОДОМ

Е. Н. Овчинникова и О. К. Давтян

В предыдущей статье [1] нами было показано, что на поверхности твердых катализаторов при низких температурах (17—20° С) адсорбция сернистого ангидрида в присутствии кислорода сопровождается частичным его окислением с образованием устойчивого поверхностного соединения. При этом продукт окисления можно отделить от поверхности катализатора в виде H_2SO_4, обмывая последний водою, что составляет сущность предложенного О. К. Давтяном жидкостно-контактного метода применительно к данной реакции. По количеству серной кислоты, полученной при водном контакте, можно судить о степени окисления адсорбированного сернистого ангидрида. Одним из лучших катализаторов низкотемпературного окисления является активированный уголь. Целью настоящей работы является более подробное экспериментальное изучение окисления сернистого ангидрида на активированном угле методом жидкостного контакта.

Нами были изучены следующие вопросы:

1) прочность поверхностного соединения окисленного сернистого газа на поверхности активированного угля при различных температурах;

2) влияние влажности на степень адсорбции и хемосорбции сернистого газа;

3) условия непрерывного кислотообразования.

УСТАНОВЛЕНИЕ ПРОЧНОСТИ ОКИСЛЕННОГО ПОВЕРХНОСТНОГО СОЕДИНЕНИЯ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Навески активированного угля насыщались смесью сернистого ангидрида и кислорода ($SO_2/O_2={}^1/_2$). После прекращения адсорбции уголь кипятился в воде, отфильтровывался и промывался до нейтральной реакции. Затем, по удалении сернистой кислоты кипячением, фильтрат вместе с промывной водой оттитровывался для определения количества образовавшейся серной кислоты. Уголь в ряде проб после процесса адсорбции подвергался процессу десорбции при различных условиях температуры и времени.

Условия десорбции	$\frac{г\ H_2SO_4}{1\ г\ угля}$
24 часа при 20°C	0.163
1 час » 100°C	0,163
1,5 часа » 200°C	0,166
1 час » 200°C	0,162
1 час » 250°C	0,082
2 часа » 270°C	0,049
4 часа » 270°C	0,000

Оказалось, что для данного образца угля предельное количество окисленного газа не зависит от последующего после адсорбции процесса десорбции, если температура его не поднимается выше 200° С. Эти выводы иллюстрируются данными таблицы.

Дальнейшие более тщательные опыты по изучению термического разложения поверхностного продукта низкотемпературного окисления сернистого ангидрида на поверхности угля показали, что разложение начи-

нается с 220° С и сопровождается выделением эквивалентного количества сернистого газа. Далее, для контроля нами было проведено термическое разложение серной кислоты с выделением сернистого газа и воды. Из этих экспериментов можно сделать следующее заключение: промежуточное поверхностное соединение окисленного сернистого ангидрида на поверхности активированного угля, которое легко отделяется водой в виде серной кислоты, является устойчивым соединением до 220° С. Ниже этой температуры оно совершенно не подвергается десорбции. Кроме того, эти эксперименты указывают на то, что активированный уголь не может служить в качестве катализатора обычного гетерогенного окисления сернистого газа при высоких температурах, в то время как он является хорошим катализатором при нормальной температуре водно-контактного метода кислотообразования.

ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОСТИ НА СТЕПЕНЬ АДСОРБЦИИ И ХЕМОСОРБЦИИ СЕРНИСТОГО ГАЗА

Нами было установлено, что степень влажности катализаторов очень сильно влияет на их активность. В этих экспериментах сухими катализаторами условно считаются катализаторы, высушенные до постоянства веса при температуре 180° С. Данные зависимости хемосорбции на поверхности активированного угля от его влажности представлены на рис. 1.

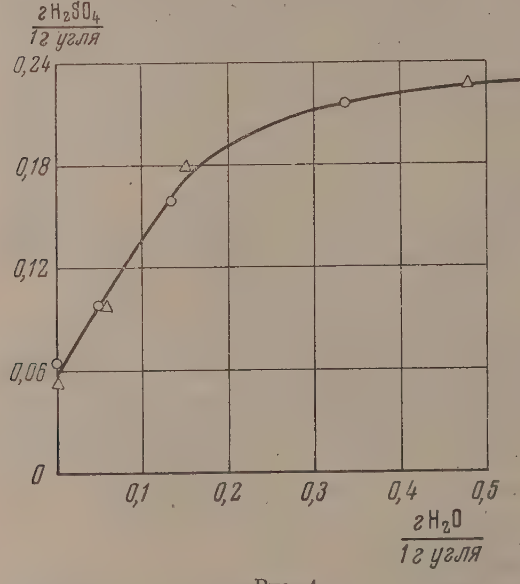


Рис. 1

Как видно из рисунка, с ростом влажности угля количество окисленного сернистого ангидрида увеличивается, достигая затем некоторого предельного значения (кривая построена по данным двух опытов). Как было выяснено ранее [1], аналогичное явление имеет место и для других катализаторов; однако для различных катализаторов это предельное количество окисленного SO_2 различно и зависит от способности данного катализатора поглощать влагу.

Влияние воды на количество образовавшейся серной кислоты можно объяснить двояко: 1) взаимодействие промежуточного поверхностного соединения с адсорбированной водой приводит к образованию серной кислоты, в результате чего освобождаются активные центры; 2) окисление сернистого ангидрида и, следовательно, образование промежуточного поверхностного соединения происходит непосредственно за счет поверхностного гидрата окиси (а не поверхностных окислов), который образуется в результате взаимодействия адсорбированной воды и поверхностных окислов. Дальнейшие эксперименты согласуются с этими объяснениями. Не исключена возможность протекания обоих процессов (образование гидрата окиси и серной кислоты) одновременно.

В пользу этих объяснений говорит тот факт, что степень окисленного продукта (количество образовавшейся серной кислоты на грамм катали-

затора) на сухих катализаторах не зависит от того, адсорбируется ли чистый сернистый газ, или смесь сернистого газа с кислородом. Это значит, что окисление сернистого газа идет только за счет тех поверхностных окислов (либо за счет поверхностного гидрата окиси), которые остались после обработки катализатора при 180° С до постоянства веса. Кроме того, количество окисленного сернистого газа также не меняется от увлажнения катализатора, если на нем адсорбируется только сернистый газ без кислорода. Таким образом степень окисления резко увеличивается при условии, если катализатор адсорбирует кислород и воду вместе.

УСЛОВИЕ НЕПРЕРЫВНОГО КИСЛОТООБРАЗОВАНИЯ

Процесс образования серной кислоты на активированном угле нами осуществляется на установке, принципиальная схема которой дана на рис. 2.

Вода, либо разбавленная серная кислота поочередно перекачивалась из одного резервуара в другой (A', A). Резервуары были заполнены катализатором. При этом освобождающееся от жидкости пространство заполнялось смесью сернистого газа с воздухом, либо с кислородом, подаваемой из газометра. Таким образом мокрый уголь последовательно многократно насыщался газами и обмывался жидкостью, в результате чего в жидкой фазе постепенно возрастала концентрация серной кислоты. Резервуары A, A' имели емкость 800 *мл*. Перекачка жидкости осуществлялась одновременным поворотом трехходовых кранов K и K'. Во всех опытах скорость подачи газа была одинакова и составляла 0,22 *л/мин*.

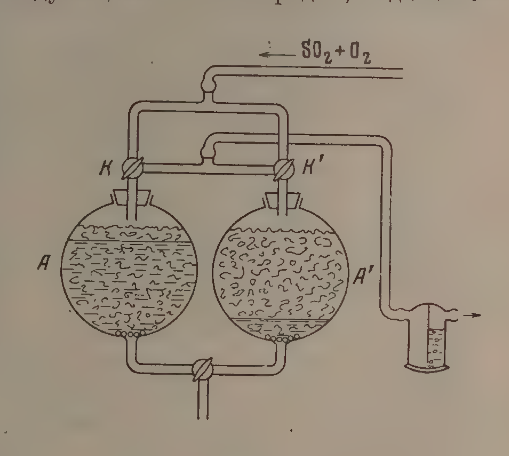


Рис. 2

Ход кривых кислотообразования для газовых смесей разного состава оказался однотипным. На рис. 3 дана кривая кислотообразования для газовой смеси состава 20% SO_2+ 80% воздуха. Как видно из рис. 3, вначале идет сравнительно быстрое кислотообразование линейно, затем, по мере роста концентрации серной кислоты, процесс замедляется. Работа с более концентрированными растворами серной кислоты показала, что с ростом концентрации идет дальнейшее замедление кислотообразования, и для вышеуказанной газовой смеси этот процесс практически прекращается при концентрации 40% H_2SO_4.

Уменьшение скорости кислотообразования по мере роста концентрации кислоты, обмывающей уголь, нами объясняется тем, что лимитирующим фактором этого процесса является диффузия газов к катализатору через жидкостную пленку, так как с ростом концентрации серной кислоты проницаемость пленки для сернистого газа, а возможно, и для кислорода уменьшается вследствие уменьшения растворимости газа и увеличения вязкости жидкости. Опыты показали, что отравления катализатора практически не происходит. Уголь, дающий малую и даже практически нулевую скорость кислотообразования при высоких концентрациях кислоты, действует с начальной активностью в разбавленной кислоте.

Контрольные опыты показали, что некаталитическим окислением сернистой кислоты в условиях наших опытов можно пренебречь.

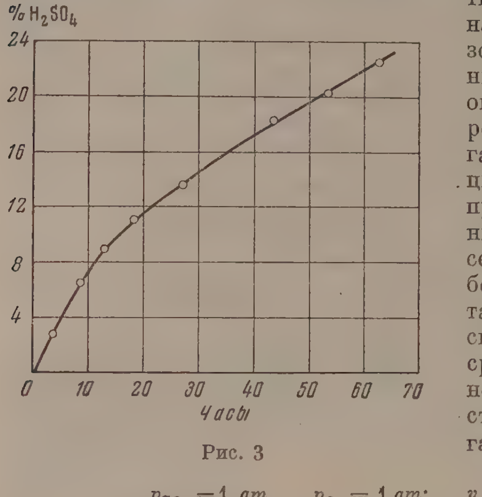


Рис. 3

Нами была изучена зависимость начальной скорости кислотообразования от парциального давления газовой смеси*. В этих опытах сернистый газ и кислород находились в отдельных газометрах, в которых их парциальные давления менялись путем прибавления определенных объемов азота. Кислород и сернистый газ подавались в прибор поочередно. Оказалось, что такая подача газов не изменяет скорости кислотообразования по сравнению с подачей смеси из одного газометра. Исследованы системы с парциальными давлениями газов:

$p_{SO_2} = 1$ *ат*, $p_{O_2} = 1$ *ат*; $v = 0{,}044\%$ H_2SO_4 / мин.
$p_{SO_2} = {}^1/_2$ *ат*, $p_{O_2} = 1$ *ат*; $v = 0{,}030\%$ H_2SO_4 / мин.
$p_{SO_2} = 1$ *ат*, $p_{O_2} = {}^1/_2$ *ат*; $v = 0{,}030\%$ H_2SO_4 / мин.
$p_{SO_2} = 1$ *ат*, $p_{O_2} = {}^1/_4$ *ат*; $v = 0{,}023\%$ H_2SO_4 / мин.
$p_{SO_2} = {}^1/_2$ *ат*, $p_{O_2} = {}^1/_2$ *ат*; $v = 0{,}023\%$ H_2SO_4 / мин.
$p_{SO_2} = {}^1/_5$ *ат*, $p_{O_2} = {}^1/_5$ *ат*; $v = 0{,}0087\%$ H_2SO_4 / мин.

Анализ этих данных показывает, что начальная скорость кислотообразования прямо пропорциональна квадратному корню из парциальных давлений кислорода и сернистого ангидрида. А именно:

$$v = k\sqrt{p_{SO_2} p_{O_2}},$$
$$k = 0{,}043\,\%\,H_2SO_4\,/\,\text{мин.}$$

ВЫВОДЫ

1. Показано, что на поверхности активированного угля при комнатной температуре идет окисление сернистого ангидрида с образованием определенного количества окисленного продукта, который может быть отделен от поверхности водою в виде серной кислоты.

2. При температурах выше 220° С поверхностный окисленный продукт разлагается, восстанавливаясь до SO_2.

3. С ростом количества воды, сорбированной на угле, растет количество окисленного сернистого ангидрида, достигая некоторого предела (0,25 *г* H_2SO_4/1 *г* угля).

4. Скорость жидкостно-контактного образования серной кислоты на активированном угле уменьшается с ростом концентрации кислоты и зависит от давления кислорода и сернистого газа, а именно, прямо пропорциональна квадратному корню из парциальных давлений O_2 и SO_2.

Государственный университет
Одесса

Поступила
12.VII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. О. К. Давтян и Е. Н. Овчинникова, ДАН, 104, № 6, 857, 1955.

* В проведении этих опытов участвовал М. Каганский.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ОКИСЛОВ МЕТАЛЛОВ НА ВОССТАНОВЛЕНИЕ Mn_3O_4 УГЛЕРОДОМ

Б. Д. Авербух и Г. И. Чуфаров

При восстановлении окислов металлов наличие в них в качестве примесей соединений других металлов может изменить в той или иной мере ход восстановительного процесса. Литература, посвященная этому вопросу, касается главным образом влияния различных добавок при восстановлении окислов металлов газообразными восстановителями [1—6]. Исследований по влиянию примесей на восстановление окислов металлов твердым углеродом проведено совершенно недостаточно.

П. В. Гельд, О. А. Есин с сотрудниками [7] показали, что восстановление хромита железа и других сложных химических соединений, как водородом, так и углеродом, ускоряется в присутствии поташа. Сусукида и Сано [8] отметили, что при восстановлении окиси железа твердым углеродом добавки солей щелочных и щелочно-земельных металлов ускоряют восстановление, а добавки MgO, TiO_2, Al_2O_3 и SiO_2 замедляют. Д. Н. Клушин и Д. М. Чижиков [9] установили активирующее влияние углекислого натрия на восстановление окиси цинка твердым углеродом.

Влияние примесей на восстановление Mn_3O_4 твердым углеродом ранее не исследовалось. В настоящей работе выяснялось влияние различных добавок на восстановление Mn_3O_4 графитом в вакууме.

В качестве исходного материала применялась Mn_3O_4, полученная по методике, описанной в предыдущей работе [10].

Добавки примесей вводились путем тщательного растирания порошка Mn_3O_4 с порошком добавленного окисла или соли.

В качестве восстановителя применялся тонкий порошок графита, полученный дроблением ачесоновских электродов. Порошок графита прокаливался вначале без доступа воздуха при 1500°, а затем обезгаживался в высоком вакууме при 1100°.

Опыты по изучению влияния примесей на восстановление Mn_3O_4 твердым углеродом проводились в вакуумной аппаратуре, описанной в предыдущей работе [11].

Методика проведения опыта заключалась в том, что навеска в 1 *г* Mn_3O_4 без добавки или с добавкой соответствующего количества окисла или соли растиралась с двойным избытком графита (против необходимого для восстановления Mn_3O_4 до MnO) в агатовой ступке. Полученная смесь насыпалась в фарфоровую лодочку и помещалась в реакционную трубку. После обезгаживания навески в вакууме порядка 10^{-5} *мм* рт. ст. на лодочку с навеской надвигалась печь, нагретая предварительно до желаемой температуры. Откачиваемый газ проходил через ловушку, погруженную в жидкий азот, в которой вымораживалась углекислота. По истечении определенного интервала времени опыт прерывался и сконденсировавшийся в ловушке газ размораживался в известном объеме. По количеству образовавшейся в единицу времени углекислоты судили о скорости реакции.

Предварительными опытами было показано, что реакция восстановления Mn_3O_4 твердым углеродом идет в температурной области 700—1000° с образованием только CO_2.

Исследование по кинетике восстановления Mn_3O_4 с добавками других окислов металлов и солей щелочных и щелочно-земельных металлов проводилось в температурном интервале 750—950°. Количество добавленной примеси менялось от 1 до 10% от веса навески Mn_3O_4. В качестве добавок исследовались 1) легко восстанавливаемые окислы — Ag_2O, Co_3O_4, Cu_2O, NiO и Fe_3O_4; 2) трудно восстанавливаемые окислы CaO, MgO, SiO_2 и Al_2O_3; 3) соли или основания щелочных и щелочно-земельных металлов K_2CO_3, Na_2CO_3, $CaCO_3$ и KOH.

Результаты опытов по восстановлению Mn_3O_4 с добавками 5% легко восстанавливаемых графитом окислов представлены на рис. 1. По оси абсцисс отложен процент восстановления, считая восстановление до MnO за 100%, а по оси ординат — скорость реакции, выраженная в граммах отнятого от окисла кислорода за 1 мин. и увеличенная по сравнению с действительной в 10^4 раз.

Как видно из рисунка, добавка легко восстанавливаемых окислов Cu_2O, Fe_3O_4, Ag_2O и Co_3O_4 существенно не влияет на скорость восстановления Mn_3O_4 графитом.

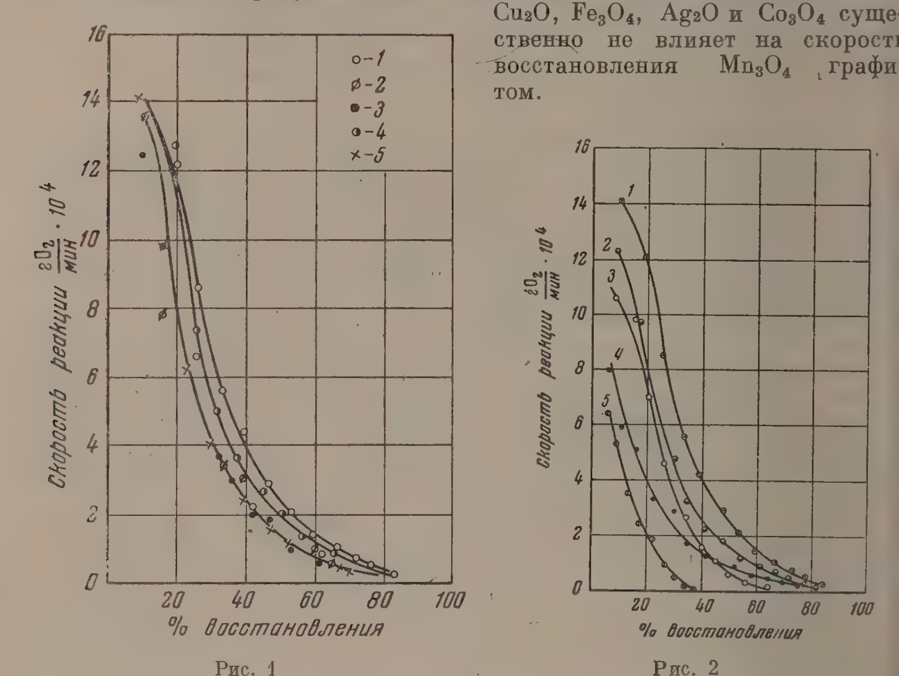


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Восстановление Mn_3O_4 с добавками легко восстанавливающихся окислов металлов графитом в вакууме при 860°. *1* — Mn_3O_4; *2* — $Mn_3O_4 + Cu_2O$; *3* — $Mn_3O_4 + Fe_3O_4$; *4* — $Mn_3O_4 + Co_3O_4$; *5* — $Mn_3O_4 + Ag_2O$

Рис. 2. Восстановление Mn_3O_4 с добавками трудно восстанавливающихся окислов металлов графитом в вакууме при 860°. *1* — Mn_3O_4; *2* — $Mn_3O_4 + CaO$; *3* — $Mn_3O_4 + SiO_2$; *4* — $Mn_3O_4 + MgO$; *5* — $Mn_3O_4 + Al_2O_3$

Совершенно иная картина получается при добавке к Mn_3O_4 трудно восстанавливаемых окислов. На рис. 2 представлены результаты опытов по влиянию CaO, MgO, SiO_2 или Al_2O_3, добавленных в количестве 5%, на восстановление Mn_3O_4 графитом в вакууме при 860° С. Из рисунка видно, что все эти добавки оказывают тормозящее влияние на восстановление Mn_3O_4. Так, при 20%-ном восстановлении добавки 5% CaO, а также и SiO_2 замедляют восстановление Mn_3O_4 графитом примерно в 1,5 раза, MgO — в 3 раза и Al_2O_3— в 6 раз.

Замедляющее действие указанных трудно восстанавливаемых окислов должно быть отнесено за счет вызываемого ими изменения реакционной поверхности Mn_3O_4. Например, при добавке к Mn_3O_4 трудно восстанавливаемых окислов SiO_2 и Al_2O_3 при восстановлении образуются поверхностные соединения типа силиката и алюмината марганца, затрудняющие восстановление. Аналогичное тормозящее действие наблюдал А. Т. Сгибнев [4] при восстановлении водородом Fe_2O_3 с добавками SiO_2 и Al_2O_3.

Было исследовано влияние Fe_3O_4 и SiO_2, добавленных в количестве 5%, на восстановление Mn_3O_4 графитом и при других температурах

(рис. 3 и 4). Оказывается, что Fe_3O_4 при температурах выше 860° также вызывает тормозящее действие, так как при этих условиях образуется феррит марганца, а SiO_2 при 800°, когда силикат марганца не получается, не влияет на скорость процесса.

Наиболее эффективными являются добавки к Mn_3O_4 поташа и едкого кали. Они оказывают сильное ускоряющее действие на скорость восстановления Mn_3O_4 графитом в вакууме. На рис. 5 представлены результаты

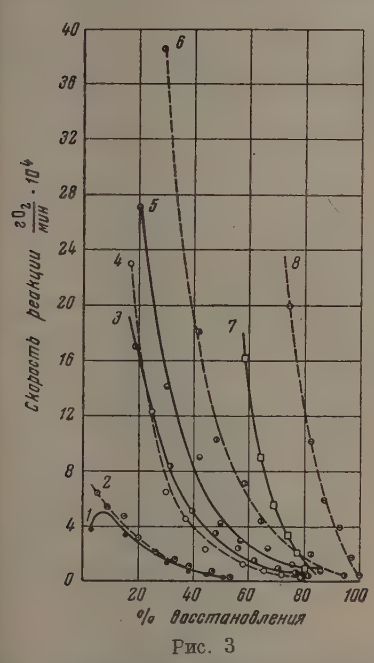


Рис. 3

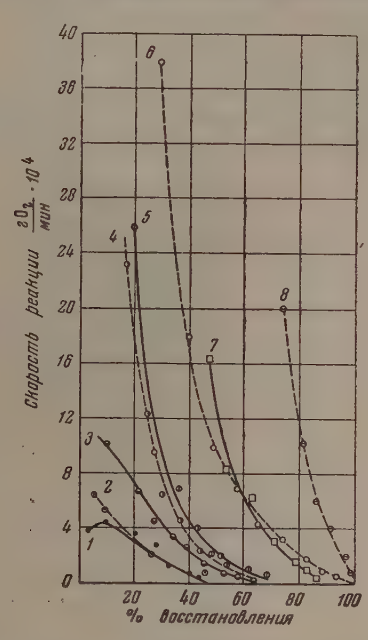


Рис. 4

Рис. 3. Восстановление $Mn_3O_4 + Fe_3O_4$ графитом в вакууме при разных температурах. 1 — $Mn_3O_4 + Fe_3O_4$—800°; 2 — Mn_3O_4—800°; 3 — $Mn_3O_4 + Fe_3O_4$—860°; 4—Mn_3O_4—860°; 5 — $Mn_3O_4 + Fe_3O_4$—900°; 6 — Mn_3O_4—900°; 7 — $Mn_3O_4 + Fe_3O_4$—950°; 8—Mn_3O_4—950°

Рис. 4. Восстановление $Mn_3O_4 + SiO_2$ графитом в вакууме при разных температурах. 1 — $Mn_3O_4 + SiO_2$—800°; 2 — Mn_3O_4—800°; 3 — $Mn_3O_4 + SiO_2$—860°; 4 — Mn_3O_4—860°; 5 — $Mn_3O_4 + SiO_2$—900°; 6 — Mn_3O_4—900°; 7—$Mn_3O_4 + SiO_2$—950°; 8—Mn_3O_4—950°

опытов по влиянию солей щелочных и щелочно-земельных металлов на скорость восстановления Mn_3O_4 графитом при 860°. При 50% восстановления скорость восстановления Mn_3O_4 с добавкой 5% поташа в 12 раз больше, чем без добавки. Другие исследуемые нами соли щелочных и щелочно-земельных металлов Na_2CO_3 и $CaCO_3$ не оказывают такого большого влияния на скорость восстановления.

Таким образом установлено специфическое действие калиевых солей при восстановлении Mn_3O_4 графитом в вакууме.

Можно было бы отнести ускоряющее влияние углекислых солей за счет диссоциации последних, так как с повышением давления углекислоты ускоряется взаимодействие ее с углем.

Упругости диссоциации исследованных в качестве добавок углекислых солей при 850° С таковы: для K_2CO_3 $p_{CO_2} = 1{,}8$; для Na_2CO_3 $p_{CO_2} = 3{,}8$ и для $CaCO_3$ $p_{CO_2} = 373$ *мм* рт. ст. [12, 13]. На основании этих данных можно было бы ожидать большего ускоряющего влияния при добавке $CaCO_3$. Однако наш опытный материал указывает обратное. Как видно

из рис. 5, добавка к Mn_3O_4 5% Na_2CO_3 или $CaCO_3$ оказывает только небольшое ускоряющее действие, а добавка 5% K_2CO_3 или едкого калия сильно увеличивает скорость восстановления Mn_3O_4. Действие добавки поташа на восстановление Mn_3O_4 графитом одинаковое — будет ли поташ добавлен к окиси Mn_3O_4 или же к графиту.

Известно, что ускоряющее действие калиевых солей связано с повышением реакционной способности графита по отношению к реакции газификации.

В литературе имеется много работ, указывающих на существенное значение различных примесей, в особенности, солей щелочных и щелочно-земельных металлов, на кинетику взаимодействия углекислоты с углем [14, 15]. Однако механизм действия этих добавок трактуется по-разному.

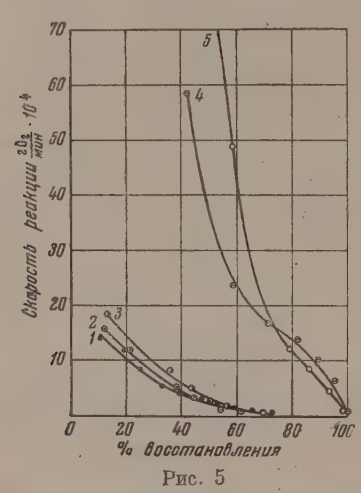


Рис. 5

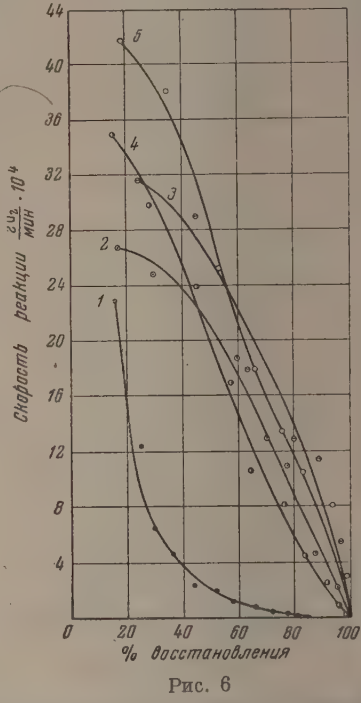


Рис. 6

Рис. 5. Восстановление Mn_3O_4 с добавками солей и оснований щелочных и щелочноземельных металлов графитом в вакууме при 860°. *1* — Mn_3O_4; *2* — $Mn_3O_4+CaCO_3$. *3* — $Mn_3O_4+Na_2CO_3$; *4* — $Mn_3O_4+K_2CO_3$; *5* — Mn_3O_4+KOH

Рис. 6. Восстановление Mn_3O_4 с добавками K_2CO_3 графитом в вакууме при 860°; *1* — Mn_3O_4; *2* — Mn_3O_4+10% K_2CO_3; *3* — Mn_3O_4+5% K_2CO_3; *4* — Mn_3O_4+1% K_2CO_3; *5* — Mn_3O_4+3% K_2CO_3

Ввиду того что наиболее эффективными для восстановления Mn_3O_4 графитом в вакууме оказались добавки калиевых солей, наше внимание было сосредоточено на более детальном исследовании добавок поташа и соды, для уточнения различия их каталитического действия.

На рис. 6 и 7 представлены результаты опытов по выяснению влияния количества K_2CO_3 и Na_2CO_3 на скорость восстановления Mn_3O_4 графитом в вакууме при 860°. Как видно из рис. 6, оптимальной концентрацией для активации процесса восстановления является в условиях проведения опытов 3% K_2CO_3. При 40% восстановления скорость восстановления Mn_3O_4 с добавкой 3% поташа в 10 раз больше, чем восстановление Mn_3O_4 без добавки. Добавка же Na_2CO_3 (рис. 7) в пределах от 1 до 10% не оказывает влияния на скорость восстановления Mn_3O_4 графитом в вакууме.

Для выяснения различия в поведении добавок K_2CO_3 и Na_2CO_3 при восстановлении Mn_3O_4 другим видом твердого углерода были проведены опыты по восстановлению Mn_3O_4 березовым активированным углем

Хотя как графит, так и березовый уголь имеют кристаллический характер, размеры кристаллитов у графита и березового угля сильно отличаются между собой. На рис. 8 показано сравнение скоростей восстановления при 860° Mn_3O_4 с добавкой 3% K_2CO_3 и Na_2CO_3 графитом и березовым активированным углем. Как видно из рисунка, K_2CO_3 очень сильно увеличивает скорость восстановления Mn_3O_4 как графитом, так и березовым углем. При добавке же Na_2CO_3 имеет большое значение сорт угля. Добавка Na_2CO_3, в отличие от восстановления графитом, активирует реакцию восстановления Mn_3O_4 березовым углем.

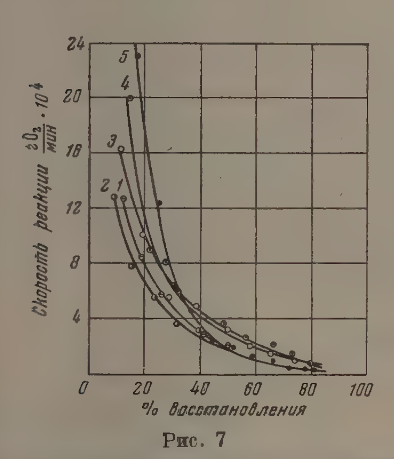


Рис. 7

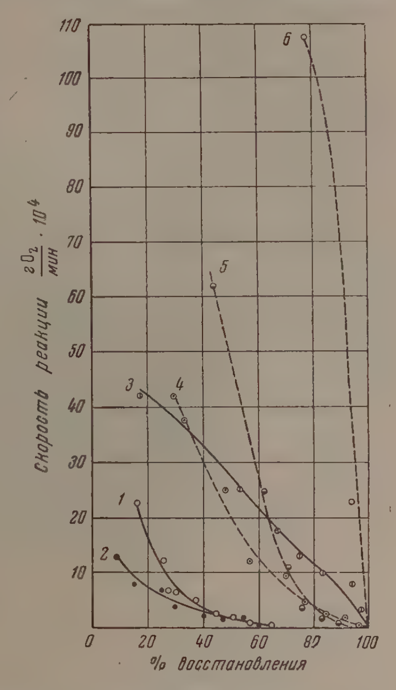


Рис. 8

Рис. 7. Восстановление Mn_3O_4 с добавками Na_2CO_3 графитом в вакууме при 860°. 1 — Mn_3O_4+1% Na_2CO_3; 2 — Mn_3O_4+3% Na_2CO_3; 3 — Mn_3O_4+5% Na_2CO_3; 4 — Mn_3O_4+10% Na_2CO_3; 5 — Mn_3O_4 без добавки

Рис. 8. Восстановление Mn_3O_4 и Mn_3O_4 с добавкой 3% K_2CO_3 или Na_2CO_3 графитом и березовым углем в вакууме при 860°. 1 — Mn_3O_4 + графит; 2 — Mn_3O_4 + 3% Na_2CO_3 + графит; 3 — Mn_3O_4 + 3% K_2CO_3 + графит; 4 — Mn_3O_4 + березовый уголь; 5 — Mn_3O_4 + 3% Na_2CO_3 + березовый уголь; 6 — Mn_3O_4 + 3% K_2CO_3 + березовый уголь

На основе литературных данных [14—17] механизм каталитического действия добавок щелочных металлов для реакции газификации заключается в том, что металлы, входящие в состав активных добавок, способны внедряться в решетку графита, деформировать и образовывать соединения постоянного состава. Фреденхаген и Зук [18] экспериментально показали, что при взаимодействии паров калия с графитом и сажей при 400 и 450° поглощается одно и то же количество калия и получается продукт определенного состава. Что касается натрия, то он с графитом не взаимодействует, а с сажей реагирует. Рентгеноструктурными исследованиями продуктов взаимодействия щелочного металла и графита Шлееде и Вельманом [19] показано, что плоские сетки графита остаются неизмененными, но вследствие внедрения атомов калия расстояние между ними увеличивается до 5,46 Å. В результате обработки графита калием уменьшается величина кристаллитов. Берль [20] отмечает образование определенных соединений графита с калием в процессе активирования угля. Калий способен внедряться в решетку графита, изменяя расстояние между слоями от 3,4 до 3,88 Å. Натрий же с графитом не реагирует.

Различное влияние Na_2CO_3 на скорость восстановления Mn_3O_4 графи-

том или березовым углем зависит также от изменения адсорбционной способности этих углей. Такое предположение подтверждается работой Тейлора и Невилля [21], показавших, что ускорение реакции взаимодействия древесного угля с углекислотой в присутствии щелочных солей K_2CO_3 и Na_2CO_3 может быть связано с увеличением адсорбции углекислоты на поверхности угля.

Процесс восстановления Mn_3O_4 твердым углеродом в вакууме является сложным [11]. В этом процессе большую роль играют поверхностные реакции, кристаллохимические превращения, реакция газификации, распад углерод-кислородных комплексов, адсорбционные явления и др. В таком комплексе реакций те или иные добавки могут оказать влияние сразу на несколько стадий этого сложного процесса.

На основании результатов опытов и литературных данных можно предположить, что добавки солей щелочных металлов при восстановлении Mn_3O_4 твердым углеродом в вакууме, во-первых, ускоряют процессы, связанные с кристаллохимическими превращениями, благодаря облегчению поверхностной миграции ионов, и, во-вторых, активизируют реакцию взаимодействия углерода с образующейся углекислотой. Механизм каталитического действия этих примесей, повидимому, заключается в том, что металлы, входящие в состав активных добавок, способны внедряться в решетку графита и деформировать ее, благодаря чему увеличивается скорость распада углерод-кислородных комплексов. Кроме того, в присутствии активных катализаторов, например, поташа, увеличивается адсорбция углекислоты поверхностью угля, что приводит к ускорению всего процесса восстановления Mn_3O_4 твердым углеродом.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано влияние окислов металлов и солей щелочных и щелочно-земельных металлов на скорость восстановления Mn_3O_4 твердым углеродом в вакууме.

2. Показано, что легко восстанавливающиеся окислы не оказывают существенного влияния на скорость восстановления, а трудно восстанавливаемые окислы замедляют скорость восстановления Mn_3O_4 графитом в вакууме вследствие изменения реакционной поверхности.

3. Выяснено, что добавка Na_2CO_3 не оказывает влияния на восстановление Mn_3O_4 графитом.

4. Обнаружено сильное ускоряющее действие поташа и едкого калия на скорость восстановления Mn_3O_4 твердым углеродом в вакууме, причем установлено специфическое действие калиевых солей.

5. Ускоряющее действие щелочных солей связано с облегчением кристаллохимических превращений, с повышением реакционной способности угля по отношению к реакции газификации и с увеличением адсорбции углекислоты поверхностью угля.

6. Проведенное исследование подтверждает механизм восстановления окислов металлов твердым углеродом через промежуточную газовую фазу.

Уральский филиал Академии наук СССР
Институт металлургии
Свердловск

Поступила
15.VII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Похвиснев и С. О. Хитрик, ДОМЕЗ, № 4—5, 1, 1932.
2. G. B. Taylor a. H. W. Starkwether, Journ. Amer. Chem. Soc., 52, 2314, 1930.
3. Э. В. Брицке, К. Х. Тагиров, И. В. Шманенков, Изв. АН СССР, ОТН, 1, 13, 1941.

4. А. Т. Сгибнев, Автореферат диссертации, Томск, Томский гос. ун-т. 1953.
5. С. Т. Ростовцев и А. П. Ем, ДАН, **93**, 329, 1953.
6. Н. В. Мухин и В. В. Михайлов, Труды Уральского политехнич. ин-та, сб. 49, стр. 159, Металлургиздат, 1954.
7. П. В. Гельд и О. А. Есин, ДАН., **73**, 41, 1950; П. В. Гельд, О. А. Есин и Н. Н. Серебренников, Труды Уральского политехнич. ин-та, Металлургиздат, сб. 49, 61, 1954.
8. H. Susukida a. K. Sano, Chem. Abst., **47**, No. 3, 956, 1953.
9. Д. Н. Клушин и Д. М. Чижиков, Обогащение и металлургия цветных металлов, Сборник № 8 Гинцветмета, Металлургиздат, 1953, стр. 34.
10. Е. П. Татиевская, Г. И. Чуфаров и В. К. Антонов, Изв. АН СССР, ОТН, № 3, 371, 1948.
11. Е. П. Татиевская, Г. И. Чуфаров и Н. М. Стафеева, Журн. физ. химии, **28**, 843, 1954.
12. Landolt-Börnstein, Phys. Chem. Tabellen, Bd. II, 1406, Berlin, 1923.
13. Gmelin's Handb. d. anorg. Chemie S. N. 22, 840, Изд. 1928.
14. О. А. Есин и П. В. Гельд, Физическая химия пирометаллургических процессов, ч. I, Металлургиздат, 1950, стр. 161.
15. Л. Я. Марковский, Д. А. Оршанский, В. Н. Прянишников, Химическая электротермия, Госхимиздат, 1952.
16. Л. Я. Марковский, З. Н. Мазур и С. И. Элькина, ДАН, **90**, 1071, 1953.
17. Л. Я. Марковский, Успехи химии, **2**, 115, 1942.
18. K. Fredenhagen u. H. Suck, Zs. f. anorg. u. allg. Chem., **178**, 353, 1929.
19. A. Schleede u. M. Wellmann, Zs. phys. Chem., **18**, 1, 1932.
20. E. Berl, Trans. Farad. Soc., **34**, 1040, 1938.
21. H. S. Taylor a. H. A. Neville, Journ. Amer. Chem. Soc., **43**, 2055, 1921.

О ВЗАИМНОЙ РАСТВОРИМОСТИ ПОЛИМЕРОВ

II. ВЯЗКОСТЬ СМЕСЕЙ КАУЧУКОВ И ПОВЕДЕНИЕ ИХ РАСТВОРОВ

Г. Л. Слонимский и Н. Ф. Комская

В предыдущей статье [1] на основании исследования физико-механических свойств вулканизатов было выдвинуто предположение о взаимной нерастворимости каучуков СКБ и СКС-30 при условиях, соответствующих образованию вулканизата. Для дальнейшего выяснения этого вопроса было проведено изучение вязкости сырых резиновых смесей, составленных из комбинации этих каучуков, а также общих свойств смесей растворов различных каучуков.

Вязкость сырых резиновых смесей. Вязкость полимеров, в том числе и сырых резиновых смесей, может быть определена измерением истинно остаточной (необратимой) деформации, возникающей в результате воздействия заданного напряжения [2, 3]. При достаточно высокой температуре, когда стационарное течение устанавливается быстро, для не очень больших напряжений и деформаций для вычисления вязкости можно пользоваться приближенной простой формулой*

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt},$$

где σ — напряжение, ε — относительное остаточное удлинение или сжатие, t — время и η — вязкость.

Измерения вязкости производились нами при помощи динамометрических весов [4] при деформации одноосного сжатия (температура при измерении поддерживалась в интервале 98—100°). Поскольку в наших опытах напряжение оставалось практически постоянным при деформации (перемещения были малы по сравнению с толщиной образца), то вязкость можно было оценить по формуле:

$$\eta = \frac{\sigma t}{\varepsilon}.$$

На рис. 1 и 2 приведены полученные таким способом данные по вязкости каучуков, смесей каучуков и сырых резиновых смесей, полученных на основе комбинирования каучуков.

Как видно из рисунков, некоторые системы (СКБ + НК, СКС-10 + СКС-30) не обнаруживают каких-либо особенностей. В этих системах вязкость изменяется постепенно в соответствии с соотношением смешиваемых каучуков. Однако системы СКС-30 + СКБ и СКС-30 + НК существенно отличаются от других, так как в этих случаях смешение каучуков приводит к значительному повышению вязкости. Таким образом, исследование текучести комбинированных каучуков подтверждает сделанный нами ранее [1] при изучении свойств комбинированных резин вывод об аномальных свойствах некоторых смесей полимеров, в частности смесей СКС-30 с СКБ и с НК.

---

* Полученные нами величины вязкости не могут, конечно, рассматриваться как абсолютные. Влияние краевых условий при одноосном сжатии искажает в какой-то степени измеряемые величины. Однако для наших целей не требовалось абсолютное определение значений вязкости; нужно было только сравнить ее изменение при переходе от одного соотношения каучуков к другому, для чего можно было пренебречь указанными искажениями.

Исходя из основного представления, что процесс смешения двух каучуков является процессом взаимного растворения двух жидких фаз, необходимо сделать вывод, что появление максимума на графике зависимости вязкости от соотношения каучуков в смеси указывает на отсутствие простого перемешивания двух сортов молекул. Возможны две причины повышения вязкости у смесей полимеров. Во-первых, вязкость смеси должна стать больше вязкостей чистых полимерных компонентов, если между смешиваемыми молекулами возникают сильные взаимодействия, связывающие различные цепные молекулы в более сложные пространственные структуры. Во-вторых, повышение вязкости возникнет, если вместо однородной смеси образуется микронеоднородная смесь, отдельные области которой (различные по составу) связаны между собой в одно целое длинными цепными молекулами, проходящими через несколько таких областей. В случае рассматриваемых смесей каучуков нет никаких оснований для предположения о сильном взаимодействии их между собой. Кроме того, эти смеси растворимы в обычных растворителях каучуков, что прямо противоречит предположению о структурировании благодаря взаимодействию. Поэтому остается лишь вторая возможность объяснения — микронеоднородность смесей, обусловленная ограниченной взаимной растворимостью каучуков.

Рис. 1

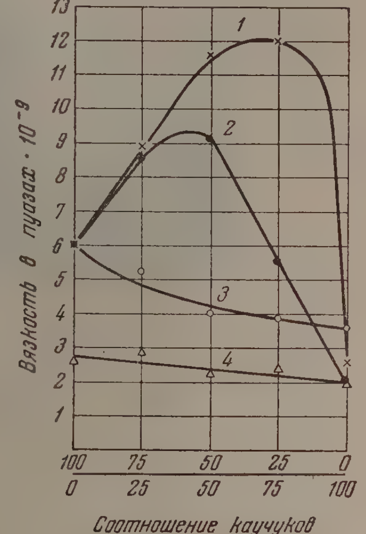


Рис. 2

Рис. 1. Вязкость смесей двух каучуков. *1* — СКС-30 + СКБ; *2* — СКС-30 + + НК; *3* — СКС-30 + СКС-10; *4* — СКБ + НК

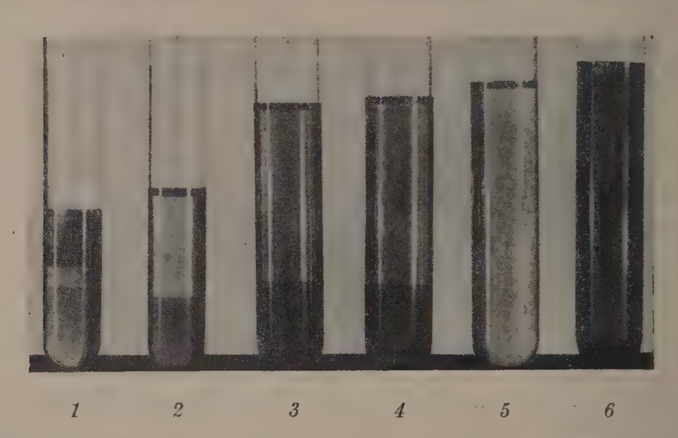
Рис. 2. Вязкость сырых резиновых смесей, изготовленных на основе комбинации двух каучуков. *1* — СКС-30 + СКБ; *2* — СКС-30 + НК; *3* — СКС-30 + СКС-10; *4* — СКБ + НК

В связи с этим представлялось важным исследовать поведение смесей растворов каучуков.

Поведение смесей растворов каучуков. Каучуки перед растворением пластицировались до пластичности 0,5 и затем растворялись. Следует заметить, что дополнительная очистка каучуков приводит обычно к существенному изменению их структуры (вследствие развития окислительных процессов после удаления антиоксиданта во время очистки) и поэтому нежелательна.

5%-ные растворы отдельных каучуков (в общем растворителе) смешивались в различных объемных соотношениях и рассматривались с точки зрения сохранения однородности. Оказалось, что во всех случаях, в которых

наблюдались описанные нами аномалии свойств комбинированных смесей или резин, соответствующие растворы после некоторого времени (иногда продолжительного) отчетливо разделялись на две фазы, как это видно на рис. 3 и из таблицы, в которой приведены наиболее характерные системы как разделяющиеся, так и неразделяющиеся на фазы.



1 2 3 4 5 6

Рис. 3. Общий вид смесей растворов каучуков после установления равновесия. *1* — СКН-18 + НК; *2* — СКН-18 + СКБ; *3* — СКС-30 + НК; *4* — СКС-30 + СКБ; *5* — СКБ + НК; *6* — СКС-30 + СКС-10

Характеристика смесей 5%-ных растворов каучуков

(соотношение объемов растворов 1 : 1)

Каучуки	Растворитель	Характеристика поведения растворов
СКС-30 + СКБ СКС-30 + НК	Бензин	Разделяются на две фазы
СКС-30 + СКС-10 СКБ + НК	Бензин	Растворы остаются однородными
СКН-18 + СКБ СКН-18 + СКС-30 СКН-18 + НК	Бензол	Разделяются на две фазы

Из таблицы видно, что смешение равноконцентрированных растворов каучуков приводит к разделению на две фазы в случае смешения растворов СКС-30 и СКБ, СКС-30 и НК, а также СКН-18 с СКБ, СКС-30 или НК. Смеси же растворов СКС-30 с СКС-10 и СКБ с НК остались однородными даже через четыре года после смешения.

Смешение различных объемов равноконцентрированных растворов каучуков не внесло ничего существенно нового в явление разделения. Так, например, смеси растворов СКС-30 с СКБ с различными объемными соотношениями компонентов (от 10 до 90 объемн. %) разделялись на две фазы в течение одних суток.

Более интересным оказалось исследование влияния концентрации смешиваемых растворов каучуков на их разделение, произведенное для смесей растворов СКБ и СКС-30 в бензине. Смешивались растворы равной концентрации, взятые в равных объемах. Изучались концентрации, равные 1, 2, 3, 5 и 10 вес. %.

Оказалось, что при концентрациях, превышающих 1%, растворы разделяются на две фазы. Однако 1%-ные растворы не разделялись и длительно сохраняли однородность. Представлялось интересным выяснить, зависит ли это значение концентрации смешиваемых растворов каучуков от природы растворителя. Проведенные предварительные опыты показали, что в случае смешения растворов тех же каучуков в бензоле разделение на фазы начинается при несколько более высокой концентрации. Поскольку разделение на фазы является прямым следствием взаимодействия молекул различных каучуков в растворе, то ясно, что при достаточно большом разбавлении, когда столкновения молекул каучуков друг с другом практически не происходят, любые каучуки (и вообще любые полимеры) будут сосуществовать в растворе без разделения его на фазы, если только все они растворимы в данном растворителе. Поэтому вполне закономерно, что при изменении растворителя изменяется концентрация, ниже которой растворы сохраняют однородность, а выше делятся на фазы, так как гибкость цепных молекул, а следовательно, и их размеры существенно зависят от окружающей среды, т. е. от природы растворителя.

Разделение смесей растворов каучуков на две фазы показывает, что тепловой эффект смешения соответствующих растворов отрицателен, т. е. смешение растворов происходит в этих случаях с поглощением тепла. Совершенно очевидно, что если цепные молекулы достаточно гибки, то тепловой эффект смешения самих каучуков, взятых без растворителя, также будет отрицательным.

В случае смешения полярных каучуков с неполярными (СНК-18 + + СКБ, СКН-18 + СКС-30, СКН-18 + НК) справедливость сделанного вывода не вызывает каких-либо сомнений. Однако системы СКС-30 + + СКБ и СКС-30 + НК, в которых оба смешиваемых каучука являются неполярными, также разделяются в растворе на две фазы, и, следовательно, смешение растворов каучуков в этих случаях происходит несомненно с поглощением тепла. Этот вывод вполне согласуется с хорошо известным эндотермическим характером смешения низкомолекулярных жидких предельных углеводородов с ароматическими (например, октана с бензолом).

Однако представляется странным, что в то время как система СКС-30 + + СКБ обнаруживает аномалии механических свойств, в системе СКС-30 + + НК подобных аномалий не наблюдается [1].

Поскольку мы не проводили подробного исследования последней системы, можно только высказать предположение, что содержащиеся в НК полярные примеси, не играющие существенной роли при смешении слабоконцентрированных растворов каучуков, достаточны для того, чтобы предотвратить расслоение в системе СКС-30 + НК при вулканизации. Представляло бы несомненный интерес исследовать механические свойства вулканизатов смесей СКС-30 с НК, изготовленных из очищенного от полярных примесей НК и обычного СКС-30. Вероятно, в этом случае система СКС-30 + НК оказалась бы аналогичной системе СКС-30 + СКБ*.

Полученные данные по поведению смесей равноконцентрированных растворов каучуков показывают, что во всех случаях, когда комбинированные резины или смеси каучуков обладают аномальными свойствами, соответствующие растворы каучуков делятся на две фазы. Таким образом высказанное нами ранее [1] предположение о том, что эти аномалии связаны с взаимной нерастворимостью каучуков, подтверждается поведением смесей растворов.

Кроме того, исследование смесей растворов показывает также, что попытка объяснения наблюденных аномалий механических свойств комбинированных резин на основе предположения о химическом

---

* Система СКС-30 + СКБ обладает весьма интересными особенностями, которые будут подробно рассмотрены в следующих работах.

взаимодействии между смешиваемыми каучуками должна быть отвергнута еще и потому, что обе возникающие фазы вполне растворимы в избытке растворителя, и процесс разделения раствора на фазы обратим и равновесен. Таким образом, как комплекс механических свойств комбинированных резин, так и поведение смесей растворов каучуков приводят к заключению, что взаимная растворимость полимеров крайне ограниченна, и, следовательно, большинство смесей, если не приняты специальные меры, имеют микронеоднородную структуру.

В связи с этим представляет интерес выяснить причину пониженной взаимной растворимости полимеров по сравнению с их низкомолекулярными аналогами и системами полимер — растворитель.

Как известно, энтропия смешения двух низкомолекулярных жидкостей настолько значительна, что многие из них неограниченно смешиваются при комнатных температурах, несмотря на поглощение тепла (например, бензол с октаном). В случае смешения полимера с низкомолекулярной жидкостью также известны случаи эндотермического неограниченного растворения (например, растворение натурального каучука в бензоле). В последнем случае энтропия смешения оказывается значительной вследствие гибкости цепных молекул полимера. При разбавлении больших цепных молекул полимера малыми молекулами растворителя возрастает число конфигураций, осуществляющихся в системе цепных гибких молекул, так как уменьшается концентрация цепей, и, следовательно, каждой из них предоставляется больший объем (окружающие цепную молекулу маленькие молекулы растворителя не создают серьезных помех ее тепловому движению). Эта дополнительная энтропия смешения достаточно велика для появления растворимости даже при поглощении тепла.

В случае же смешения двух полимеров, обладающих цепными молекулами, равными по размерам и гибкости, никаких дополнительных конфигураций при смешении не возникнет, так как взаимные помехи будут одинаковыми как в чистых полимерах, так и в их смеси. Следовательно, энтропия смешения будет определяться только изменением числа перестановок молекул двух сортов при переходе от чистых компонентов к раствору. Таким образом энтропия смешения должна быть одинаковой для любых систем, содержащих равные числа молекул двух сортов, если только оба сорта молекул одинаковы по своим геометрическим характеристикам (в нашем случае, если оба полимера обладают цепными молекулами равных геометрических размеров и одинаковой гибкости; различие между ними может заключаться в особенностях строения цепи или в различии составов).

Из приведенных соображений сразу вытекает, что с повышением молекулярного веса обоих смешиваемых компонентов роль энтропийного члена в выражении для свободной энергии смешения должна уменьшаться. Действительно, в то время как теплота смешения двух полимеров, взятых, например, в количестве двух граммолекул, будет непрерывно возрастать с молекулярным весом, энтропия смешения будет оставаться неизменной, так как число смешиваемых молекул при этом постоянно.

Следовательно, при достаточно большом молекулярном весе обоих полимеров взаимная растворимость или нерастворимость должны определяться, в основном, только знаком теплового эффекта смешения. Отсюда сразу вытекает, что даже при малом эндотермическом эффекте смешения взаимная растворимость полимеров должна быть ограниченной. Эти соображения, находящиеся в полном согласии с современной статистической теорией растворов полимеров [5], позволяют понять, почему большинство полимеров взаимно нерастворимы и разделяются на две фазы как в смесях, так и в смешанных растворах.

ВЫВОДЫ

1. Смеси каучуков и сырые резиновые смеси, изготовленные из комбинации двух каучуков, в ряде случаев обнаруживают аномалию свойств, проявляющуюся в появлении максимума у зависимости вязкости такой системы от соотношения каучуков.

2. Смеси равноконцентрированных растворов различных каучуков в общем растворителе в большинстве случаев разделяются на две фазы, что свидетельствует об ограниченной взаимной растворимости каучуков. Это разделение не происходит, если растворы разбавлены настолько, что молекулы полимеров практически не взаимодействуют друг с другом. Для данной пары полимеров минимальная концентрация, при которой еще происходит разделение, зависит от природы растворителя.

3. В соответствии с современными теоретическими представлениями о растворимости полимеров полученные результаты показывают решающую роль взаимодействия между цепными молекулами, т. е. теплового эффекта смешения, и ничтожную роль изменения энтропии в процессе взаимного растворения двух полимеров, обладающих цепными молекулами равных размеров и гибкости.

4. Исследования смесей растворов полимеров являются важным источником сведений о взаимной растворимости полимеров. Проведенные исследования растворов каучуков подтверждают взаимную нерастворимость ряда каучуков, обнаруженную ранее при изучении механических свойств вулканизатов, изготовленных из смесей каучуков [1].

Институт шинной промышленности
Москва

Поступила
17. VII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Ф. Комская и Г. Л. Слонимский, Журн. физ. химии, **30**, 1529, 1956.
2. В. А. Каргин и Т. И. Соголова, Журн. физ. химии, **23**, 540, 1949.
3. Г. М. Бартенев, Журн. физ. химии, **24**, 1210, 1950.
4. В. А. Каргин и Т. И. Соголова, Журн. физ. химии, **23**, 532, 1949.
5. G. Gee, Quart. Rev. Chem. Soc. (London), 1, 265, 1947.

СОВМЕСТНАЯ КАРБОНИЕВАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

I. ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕСТНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА СО СТИРОЛОМ

Т. Э. Липатова, А. Р. Гантмахер и С. С. Медведев

Результаты исследования раздельной [1—5] и совместной [6—9 карбониевой полимеризации ненасыщенных соединений в присутстви таких катализаторов, как хлористый алюминий, фтористый бор, хлор- ное олово, указывают на ионный характер этих цепных процессов На основании этих исследований сделано предположение, что активным центром при карбониевой полимеризации является соединение с трех- валентным положительным углеродом (карбониевым ионом) на конце Имеется небольшое число работ по совместной карбониевой полимериза- ции, в которых определены составы совместных полимеров и рассчитань константы совместной полимеризации для мономерных пар [6—9].

Кинетика совместной полимеризации исследовалась лишь для двух систем: изопрен—бутадиен, стирол—бутадиен [10].

Настоящая работа посвящена изучению совместной карбониевой поли меризации изопрена и стирола. Нами исследовалась зависимость скорост совместной полимеризации от состава исходной смеси, а также определялис составы и молекулярные веса сополимеров. Данные о совместной полимери зации мономеров сопоставлялись с результатами по раздельной полимери зации этих же мономеров.

Сочетание кинетических исследований совместной и раздельной поли меризации с определением молекулярных весов полимеров дает боле полное представление о механизме карбониевой полимеризации. Исследо вание скорости полимеризации проводилось в растворе хлористого этил с хлорным оловом в качестве катализатора при 0°С.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование скорости полимеризации проводилось дилатометри ческим методом [3]. Молекулярные веса (от 16000 до 45000) определялис осмотическим методом в бензольных растворах при 25°С. В качеств мембран применялся целлофан.

Составы совместных полимеров определялись:

1) по уменьшению объема реакционной смеси при полимеризаци в предположении, что уменьшение объема каждого мономера при совмест ной полимеризации такое же, как и при их раздельной полимеризации определение состава совместных полимеров изопрена и стирола по умень шению объема реакционной смеси является достаточно точным, так ка уменьшение объема стирола при полимеризации значительно отличает ся от уменьшения объема изопрена;

2) методом инфракрасной спектроскопии путем сравнения спектро совместных полимеров со спектрами смесей соответствующих раздельны полимеров.

Для получения рабочей кривой, представляющей зависимость отно шения оптических плотностей D_1/D_2* двух полос поглощения от моле

* D_1 — оптическая плотность для полосы в области 1500 $см^{-1}$, характерной дл полистирола, D_2 — оптическая плотность для полосы в области 1380 $см^{-1}$, соответ ствующей частоте деформационного колебания группы CH_3 в полиизопрене.

кулярного состава смеси раздельных полимеров, проводились съемки растворов смесей раздельных полимеров в четыреххлористом углероде при их суммарной концентрации 13 вес %. (Для уточнения некоторых составов снимались растворы смесей в сероуглероде при суммарной концентрации 30 вес. %.)

Для определения состава совместного полимера, из его спектра рассчитывалось отношение D_1/D_2 тех же полос и сравнивалось с рабочей кривой. Применение относительного метода расчета устраняет ошибки, связанные с изменением прозрачности кювет, колебаниями концентраций и другими случайными обстоятельствами.

Максимальные отклонения отдельных определений составов от средней величины составляли $\pm 2\%$.

Очистка веществ. Стирол обрабатывался 10%-ным раствором едкого натра, промывался водой и сушился безводным хлористым кальцием. Высушенный стирол перед опытом дважды перегонялся в вакууме.

Изопрен обрабатывался 10%-ным раствором едкого натра, промывался водой, сушился безводным хлористым кальцием и затем металлическим натрием. Свежеперегнанный изопрен дегазировался и хранился в вакууме. Перед опытом он дважды перегонялся в вакууме.

Хлорное олово дважды перегонялось в вакууме. Отбиралась средняя фракция. Навески катализатора хранились запаянными в тонкостенных стеклянных ампулах.

Хлористый этил обрабатывался насыщенным раствором хлористого кальция, концентрированной серной кислотой и хранился в запаянных стеклянных ампулах над плавленым хлористым кальцием. Перед опытом хлористый этил перегонялся в дилатометр через колонки с проволокой из металлического натрия.

Все операции по дозировке веществ проводились в токе тщательно осушенного азота и в вакууме. Методика проведения опыта описана в предыдущей работе [3].

Составы совместных полимеров и константы совместной полимеризации изопрена со стиролом. Данные по составу совместных полимеров приведены в табл. 1 и на рис. 1.

Таблица 1

№ опыта	Состав исходной смеси в мол. %		Состав сополимера (по уменьшению объема) в мол. %		Состав сополимера (по спектральному анализу) в мол. %	
	изопрен	стирол	изопрен	стирол	изопрен	стирол
37	78,6	21,4	—	—	70	30
14	80,0	20,0	68,4	31,6	—	—
5	66,0	34,0	64,0	36,0	—	—
40	64,0	36,0	60,8	39,2	61	39
18	58,5	41,5	50,4	49,6	—	—
2	50,4	49,6	35,2	64,8	37,5* (40)	62,5* (60)
10	46,6	53,4	35,0	65,0	—	—
17	39,0	61,0	35,0	65,0	32,5	67,5
9	29,0	71,0	23,1	76,9	—	—
15, 26	20	80	24,8	75,2	22* (23)	78* (77)
19	14,5	85,5	—	—	15	85

* В таблице данные, отмеченные звездочкой, были уточнены съемкой спектров концентрированных растворов полимеров в сероуглероде (30 вес. %).

Из таблицы видно, что при содержании в исходной смеси более 50 мол. % изопрена, совместный полимер обогащен стиролом, а при содержании изопрена в исходной смеси меньше 20 мол. % совместный полимер несколько обогащен изопреном.

Как видно из данных табл. 1, составы, рассчитанные по уменьшению объема реакционной смеси при полимеризации и определенные по инфра-

красным спектрам, между собой хорошо согласуются. На основании результатов по составам совместных полимеров были рассчитаны констант[ы] совместной полимеризации α (стирол) и β (изопрен) по точному уравнени[ю] интегрального состава [11] и по приближенному уравнению [12]

$$\alpha = \frac{k_{A\cdot A}}{k_{A\cdot B}}, \quad \beta = \frac{k_{B\cdot B}}{k_{B\cdot A}},$$

где $k_{A\cdot A}$ и $k_{A\cdot B}$ — константы скорости взаимодействия карбониевого иона $A^{\cdot}$ соответственно с мономерами А и В; $k_{B\cdot B}$ и $k_{B\cdot A}$ — константы скорост[и] взаимодействия карбониевого иона $B^{\cdot}$ соответственно с мономерами В и А. Расхождение между величи[нами] констант, вычисленными п[о] двум уравнениям, было незначительным.

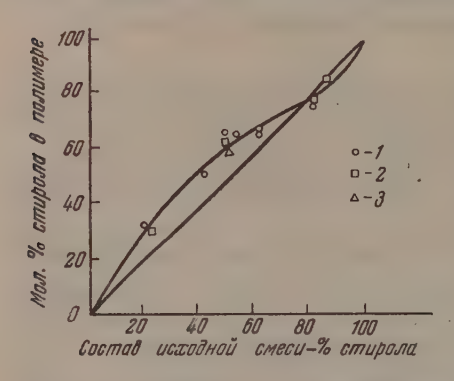


Рис. 1. *1* — сжатие; *2* — спектральный анализ (в CCl_4); *3* — спектральный анализ (в CS_2)

Нами были получены следующие величины констант сополимеризации:

$$\alpha = 0{,}8, \quad \beta = 0{,}1.$$

Кинетика совместно[й] полимеризации изопрена со стиролом. Кинетик[а] начальной стадии раздельной [и] совместной полимеризации изопрена и стирола исследовалас[ь] при различных соотношениях мономеров в исходной смеси.

На рис. 2 приведены кинетические кривые, характеризующие хо[д] процесса совместной полимеризации при различных соотношениях мономеров в исходной смеси (суммарная концентрация мономеров во всех опытах одинакова ~2,5 *моль/л*) и раздельной полимеризации этих мономеров. Концентрация катализатора ~0,007 *моль/л*.

Зависимость начальной скорости полимеризации от состава исходно[й] смеси представлена на рис. 3. Как видно из приведенных кривых, начальные скорости совместной полимеризации понижаются с увеличением относительной концентрации изопрена в исходной смеси.

При совместной полимеризации изопрена со стиролом и при раздельно[й] полимеризации изопрена наблюдалось возрастание скорости полимеризации во времени (рис. 2).

Зависимость максимальной скорости от соотношения мономеров в исходной смеси при их одинаковой суммарной концентрации приведена н[а] рис. 4.

Из рис. 4 видно, что наибольшая величина максимальной скорост[и] наблюдалась при относительно высокой концентрации стирола в исходно[й] смеси (больше 80 мол. %). Максимальная скорость совместной полимеризации изопрена и стирола значительно выше скоростей их раздельно[й] полимеризации при той же концентрации мономера 2,5 *моль/л*. Средни[е] степени полимеризации совместных полимеров, приведенные в табл. 2 рассчитаны из величин молекулярных весов и данных по составу.

Из сопоставления величин максимальных скоростей (рис. 4) и средни[х] степеней полимеризации (табл. 2) следует, что возрастание скорости реакции при переходе от чистых мономеров к их смесям обусловлено возрастанием скорости инициирования.

Так, например, максимальная скорость полимеризации при состав[е] исходной смеси ~2,0 *моль/л* стирола и ~0,5 *моль/л* изопрена (оп. 7,26) возрастает по сравнению со скоростью полимеризации стирола (2,5 *моль/*

Таблица 2

№ опыта	Концентрация изопрена в *моль/л* (исходная смесь)	Концентрация стирола в *моль/л* (исходная смесь)	Суммарная концентрация мономеров	Концентрация $SnCl_4$ в *моль/л*	Молекулярный вес	Средняя степень полимеризации
4	—	1,14	1,14	0,0151	25200	270
26	0,51	2,05	2,56	0,0075	31100	320
35	2,46	—	2,46	0,0069	22600	330
19	2,43	0,41	2,84	0,003	24700	250
30	—	2,4	2,4	0,0069	44600	430

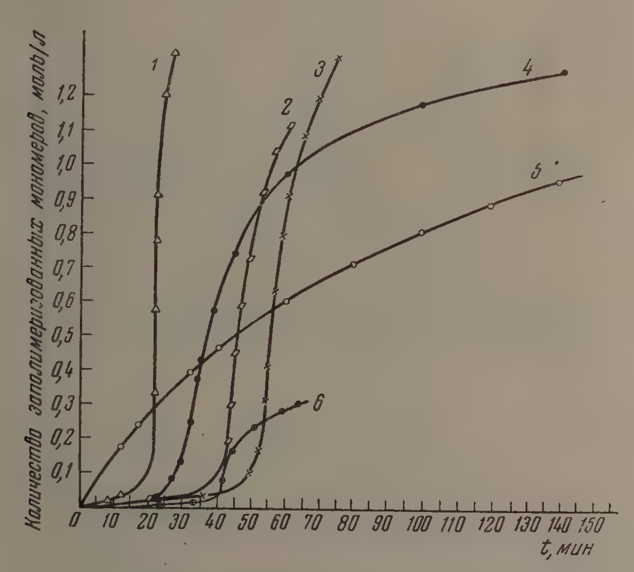


Рис. 2. Концентраций: *1* — опыт 7: стирола — 2,06; изопрена — 0,485; $SnCl_4$ — 0,0071 *моль/л*; *2* — опыт 17: стирола — 1,45; изопрена — 0,92; $SnCl_4$ — 0,0066 *моль/л*; *3* — опыт 18: стирола — 1,085; изопрена — 1,54; $SnCl_4$ — 0,00705 *моль/л*; *4* — опыт 16: стирола — 0,567; изопрена — 2,18; $SnCl_4$ — 0,00735 *моль/л*; *5* — опыт 30: стирола — 2,4; $SnCl_4$ — 0,0069 *моль/л*; *6* — опыт 35: изопрена — 2,46; $SnCl_4$ — 0,00695 *моль/л*

пыт 30) примерно в 30 раз, и по сравнению с максимальной скоростью полимеризации изопрена (2,46 *моль/л* опыт 35) в 10 раз. Средние степени полимеризации при этом меняются сравнительно мало (табл. 2).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Найденные величины констант совместной полимеризации изопрена со стиролом ($\alpha = 0{,}8$; $\beta = 0{,}1$) указывают на то, что скорость взаимодействия каждого карбониевого иона с «чужим» мономером больше, чем со «своим», что свидетельствует о наличии чередования мономерных звеньев в сополимере.

При совместной полимеризации чередование мономерных звеньев в совместном полимере может быть обусловлено влиянием полярных или стерических факторов.

При каталитической полимеризации влияние полярных факторов ма вероятно. Карбониевый ион является акцептором, а двойная связь м номера—донором электронов. При отсутствии стерических препятстви совместный полимер всегда обогащается тем мономером, который име большую электронодонорную способност Следовательно, стремление к чередовани мономерных звеньев в полимере при карб ниевой полимеризации должно быть об словлено стерическими причинами.

Мы пришли к заключению, что причин возникновения стерических препятствий п совместной полимеризации изопрена и ст рола является участие в актах роста цеп третьего компонента: совместного полимер

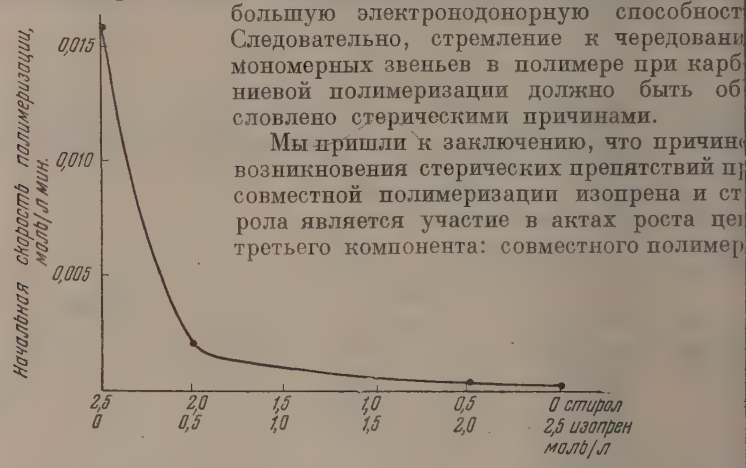


Рис. 3

имеющего внутренние двойные связи. Согласно данным структурно и химического анализа полиизопрен (радикальный и каталитическ содержит преимущественно структуру [1—4].

$$\sim\overset{1}{C}H_2-\overset{2}{C}=\overset{3}{C}H-\overset{4}{C}H_2\sim$$

При этом внутри полимера образуется двойная связь 2—3, принимающ участие в актах роста цепи при каталитической полимеризации*. О щая ненасыщенность карбониевого полиизопрена составляет ~50% те ретической [11, 12]. Таким образом составы совместных полимеров стиро и изопрена определяются участием в актах роста трех видов двойных св зей и соответственно трех различных карбониевых ионов: стирола, изопр на и двойной связи полиизопрена. При этом внутри цепи образуется тр тичный карбониевый ион.

$$\sim\overset{1}{C}H_2-\underset{CH_3}{\overset{2}{C}}=\overset{3}{C}H-\overset{4}{C}H_2\sim R^+ \longrightarrow \sim CH_2-\underset{CH_3}{\overset{+}{C}}-\overset{R\sim}{C}H-CH_2$$

Взаимодействие этого иона с двойной связью 1—2 изопрена энергетичес невыгодно из-за возникновения больших стерических напряжений в цеп так как углеродный атом 2 молекулы изопрена связан с двумя группам CH_3 и винильной группой—$CH=CH_2$. Вследствие этого при раздельн полимеризации изопрена с карбониевым ионом внутри цепи преимущес венно реагирует концевая группа 4 молекулы изопрена.

При совместной полимеризации изопрена и стирола этот карбони вый ион главным образом реагирует с молекулой стирола, имеющей лиш

* При радикальной полимеризации двойная связь 2—3 мало реакционноспособ поэтому ненасыщенность радикального полиизопрена близка к теоретической.

дин заместитель у углеродного атома с двойной связью (молекула стирола значительно более реакционноспособна, чем концевая группа 4 молекулы изопрена). Таким образом чередование мономерных звеньев при совместной полимеризации изопрена и стирола обусловлено стерическими препятствиями, возникающими вследствие участия в актах роста внутренних двойных связей совместного полимера.

При относительно высокой концентрации изопрена в исходной смеси, когда в полимерной цепи число внутренних двойных связей велико, совместный полимер обогащается стиролом по сравнению с исходной смесью, так как карбониевый ион (внутри цепи) реагирует преимущественно с молекулой стирола.

При относительно малом содержании изопрена в исходной смеси, когда число внутренних двойных связей в полимерной цепи мало, состав совместного полимера определяется, в основном, относительной реакционноспособностью мономеров. Нами было найдено, что при относительно малом содержании изопрена в исходной смеси (меньше 20 мол %) совместный полимер несколько обогащен изопреном.

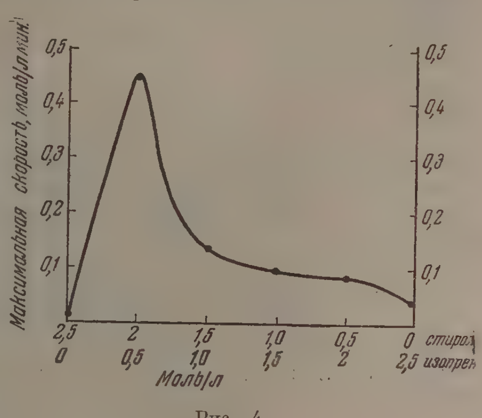


Рис. 4

Таким образом из анализа составов совместных полимеров при высоких исходных концентрациях стирола, когда состав совместного полимера определяется в основном относительной реакционноспособностью мономеров, следует, что в карбониевой полимеризации изопрен является более реакционноспособным мономером, чем стирол. Константы совместной полимеризации этой пары мономеров не могут быть использованы для количественной оценки относительной реакционноспособности молекул стирола и изопрена, вследствие участия в актах роста цепи третьего компонента — совместного полимера, имеющего внутренние двойные связи.

При исследовании кинетики совместной полимеризации изопрена со стиролом были обнаружены особенности, отличающие совместную карбониевую полимеризацию от радикальной.

При совместной полимеризации изопрена со стиролом наблюдалось резкое возрастание скорости реакции во времени. Максимальная скорость полимеризации изопрена со стиролом была значительно выше скорости раздельной полимеризации каждого мономера.

Начальная скорость полимеризации изопрена со стиролом была ниже начальной скорости полимеризации стирола в тех же условиях. С увеличением относительного содержания изопрена в исходной смеси начальная скорость полимеризации понижалась (рис. 3). Понижение начальной скорости полимеризации с увеличением относительного содержания изопрена в исходной смеси обусловлено уменьшением скорости инициирования. Понижение скорости инициирования полимеризации стирола наблюдалось при его совместной полимеризации с бутадиеном [10]. Нами было установлено, что добавление изопрена также понижает скорость инициирования полимеризации α-метилстирола [13].

При радикальной полимеризации добавление второго компонента не оказывает влияние на скорость инициирования полимеризации первого компонента. Скорость инициирования совместной радикальной полимеризации равна сумме скоростей инициирования раздельной полимеризации тех же мономеров.

Мы предполагаем, что влияние второго мономера на скорость иници ирования совместной карбониевой полимеризации обусловлено тем, чт в растворах мономеров катализатор (хлорное олово) находится в вид π-комплекса [14] с мономерами *. Инициирование карбониевой полимери зации рассматривается нами, как взаимодействие комплекса мономер— катализатор с мономером.

Согласно литературным данным о комплексах ненасыщенных соедине ний с ионами различных металлов, прочность комплекса существенн зависит от строения молекулы и понижается с увеличением числа замести телей у углеродных атомов, связанных двойной связью [16, 17].

Мы предполагаем, что аналогичная зависимость имеет место для энер гии связи комплексов хлорного олова с молекулами мономера. Молекул изопрена образует с молекулой хлорного олова комплексы двух видов Наличие двух электроположительных групп у одного из углеродных ато мов, образующих связь 1—2 изопрена, обусловливает малую прочност ее комплекса с $SnCl_4$ и высокую реакционную способность этой связи

Комплексы, образующиеся с двойной связью 3—4 молекулы изопрена более прочны, но связь 3—4 мало реакционноспособна в каталитическо полимеризации.

В системе изопрен—катализатор равновесие должно быть смещен в сторону образования более прочных комплексов катализатора с двойно связью 3—4 изопрена, мало реакционноспособных в реакциях иници ирования полимеризации.

При введении изопрена в раствор стирола устанавливается новое равно весное распределение комплексов катализатора с мономерами, которо приводит к возрастанию числа прочных комплексов (с двойной связь 3—4 молекулы изопрена), и скорость инициирования полимеризаци стирола понижается.

Возрастание числа активных центров во времени, наблюдаемое пр раздельной полимеризации изопрена и совместной полимеризации его с стиролом, обусловлено, повидимому, особенностями инициирования по лимеризации изопрена и возможным изменением условий инициировани в процессе полимеризации.

Вследствие малой полярности среды при карбониевой полимеризаци положительный ион растущей цепи находится в поле отрицательно иона этой же цепи. Это возможно в том случае, если углеродная цепь на чального активного центра содержит не менее четырех углеродных ато мов:

```
           +
          CH2
         /
      HC
      ||
      C         SnCl4
     / \       /
  CH3   CH2
```

Поэтому в образовании начального активного центра из молекул вин лового ряда и катализатора должны участвовать две молекулы мономера в реакции инициирования полимеризации диенов (изопрен) может участво вать одна молекула. При этом реакции образования ионной пары в мал полярных средах, вероятно, способствует взаимодействие образующегос карбониевого иона с π-электронами молекул мономера.

Возможно, что увеличение числа начальных активных центров во вре мени обусловлено образованием мало устойчивых комплексов хлорног олова с внутренними двойными связями полимерной цепи. Число внутрен них двойных связей должно возрастать с накоплением полимера. Вероят

---

* Комплексы хлорного олова с различными арилзамещенными этиленами иссле довались Скраупом и Фрейндлихом [15].

ность образования начального активного центра при взаимодействии слабо связанного или свободного хлорного олова, выделяющегося при реакции обрыва цепи, с молекулой изопрена очень велика, вследствие способности изопрена образовывать начальный активный центр при взаимодействии одной молекулы мономера с молекулой катализатора и высокой активности двойной связи 1—2 молекулы изопрена в реакции инициирования полимеризации.

Однако для выяснения механизма возрастания числа начальных активных центров во времени необходимы дальнейшие экспериментальные исследования.

В заключение выражаем благодарность А. П. Шейнкер за помощь в проведении анализа составов сополимеров методом инфракрасной спектроскопии.

ВЫВОДЫ

1. При совместной полимеризации изопрена со стиролом в реакциях роста цепи принимают участие три компонента: изопрен, стирол и совместный полимер, имеющий внутренние двойные связи.

2. Величины констант совместной полимеризации α и β обусловлены участием в актах роста цепи этих трех компонентов. Поэтому константы α и β не могут быть использованы для оценки относительной реакционноспособности молекул изопрена и стирола.

3. На основании данных о составах совместных полимеров, полученных при относительно высокой концентрации стирола в исходной смеси, установлено, что изопрен является более реакционноспособным мономером в карбониевой полимеризации, чем стирол.

4. Установлено, что понижение начальной скорости инициирования полимеризации стирола при введении изопрена объясняется образованием комплексов катализатора с мономерами и участием этих комплексов в реакции инициирования.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
27.VII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. D. C. Pepper, Trans. Farad. Soc., 45, 404, 1949.
2. А. Р. Гантмахер и С. С. Медведев, Журн. физ. химии 25, 1328, 1951.
3. А. Р. Гантмахер и С. С. Медведев, Журн. физ. химии, 22, 173, 1949.
4. P. H. Plesch, Journ. Chem. Soc. (London), 543, 1950.
5. P. H. Plesch, Cationic polymerisation, Cambridge, 1953, стр. 114.
6. T. Alfrey, H. Wechsler, Journ. Amer. Chem. Soc., 70, 4266, 1948.
7. L. Arond, T. Alfrey, G. G. Overberger, Journ. Pol. Sci., 4, 539, 1949.
8. F. C. Foster, Journ. Pol. Sci., 5, 369, 1950.
9. G. Overberger, R. J. Ehring, D. Tanner, Journ. Amer. Chem. Soc., 76, 772, 1954.
10. А. Р. Гантмахер и С. С. Медведев, ДАН, 100, 275, 1955.
11. А. Р. Гантмахер и С. С. Медведев, Журн. физ. химии, 25, 176, 1952.
12. W. S. Richardson a. A. Sacher, Journ. Pol. Sci., 10, 353, 1953.
13. Т. Э. Липатова, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, ДАН, 100, 925, 1955.
14 J. S. Dewar, Bull. Soc. Chim., 18, C. 79, 1951.
15. J. Skraup, a. L. Freundlich, Ann. d. Chem., 431, 234, 1923.
16. J. S. Anderson, Journ. Chem. Soc. (London), 1042, 1936.
17. S. Winstein a. H. J. Lucas, Journ. Amer. Chem. Soc., 60, 836, 1938.

РАСЧЕТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТОКА НА ЭЛЕКТРОДАХ ПРИ ПОМОЩИ КОНФОРМНЫХ ОТОБРАЖЕНИЙ

Л. И. Каданер

В предыдущей статье [1] мы рассмотрели расчет распределения плотностей тока на катоде с использованием метода зеркальных изображений.

Для расчета плоскопараллельных электростатических полей, как уже отмечалось ранее, с успехом применяют метод конформных отображений.

При применении метода конформных отображений плоскость, в которой расположены силовые линии плоскопараллельного поля, рассматривают как плоскость комплексного переменного $z=x+jy$. Далее вводят комплексную величину $w=u+jv$, где $u(x, y)$ и $v(x, y)$ — функции x и y. Если w — аналитическая функция комплексного переменного z, то каждой точке на плоскости z соответствует одна точка на плоскости w. В этом случае говорят, что функция $w=f(z)$ совершает конформное преобразование кривых и фигур на плоскости z в соответствующие кривые и фигуры на плоскости w. Функция аналитична, если она удовлетворяет уравнениям Коши — Римана

$$\frac{\partial v}{\partial x} = -\frac{\partial u}{\partial y}; \quad \frac{\partial v}{\partial y} = \frac{\partial u}{\partial x}.$$

При расчете полей конформно преобразуют исследуемое поле на плоскости z в однородное поле плоскости w. При этом для расчета плотности тока в точке поля z используют соотношение

$$D = E\frac{1}{\rho} = \frac{1}{\rho}\left|\frac{\partial w}{\partial z}\right|.$$

Решение задачи сводится к нахождению аналитической функции $w=f(z)$. В ряде случаев следуют обратным путем: исследуя различные аналитические функции, находят соответствующие им поля.

В качестве примера задачи, сводящейся к нахождению функции $w=f(z)$, будет рассмотрено поле между плоским бесконечно длинным анодом и изогнутым в двух местах под прямым углом бесконечно длинным катодом. В практике с таким полем можно встретиться при покрытии плоских деталей, имеющих длинное плоское углубление.

В качестве примера нахождения поля по исследуемой функции в дальнейшем рассмотрим поле катода, представляющего собой гиперболический цилиндр. Такую форму имеет большая группа предметов: лезвие бритвы, контакты электрических аппаратов и т. д.

ПОЛЕ МЕЖДУ ПЛОСКИМ АНОДОМ И ИЗОГНУТЫМ В ДВУХ МЕСТАХ КАТОДОМ

Рассмотрим плоскопараллельное поле между плоским бесконечно длинным анодом и изогнутым в двух местах под прямым углом бесконечно длинным катодом. Проекции анода и катода в рассматриваемой плоскости изображаются соответственно линиями A_1A_4 и $A_1A_2A_3A_4$ (рис. 1). Положим потенциал катода равным нулю и потенциал анода равным φ_0.

Для решения задачи о распределении тока на катоде воспользуемся методом конформных отображений.

Отобразим на верхнюю полуплоскость многоугольник (четырехугольник) $A_1A_2A_3A_4$. Выбираем соответствие таким образом, что три вершины A_1A_2 и A_4 четырехугольника являются соответственно образами точек $a_1=0$, $a_2=1$, $a_4=\infty$. Абсцисса четвертой точки $a_3=a$ — вещественной оси плоскости w_1, преобразующейся в точку A_3 плоскости z и удовлетворяющей неравенству $1 < a < \infty$, подлежит определению.

Так как углы при вершинах четырехугольника: $\alpha_1=0$, $\alpha_2={}^3/_2\pi$, $\alpha_3=\pi/2$ и $\alpha_4=0$, то, воспользовавшись формулой Кристофеля-Шварца, мы можем написать преобразующую функцию в виде

$$z=c'\int\limits_1^{w_1}\sqrt{\frac{w_1-1}{w_1-a}}\,\frac{dw_1}{w_1}. \qquad (1)$$

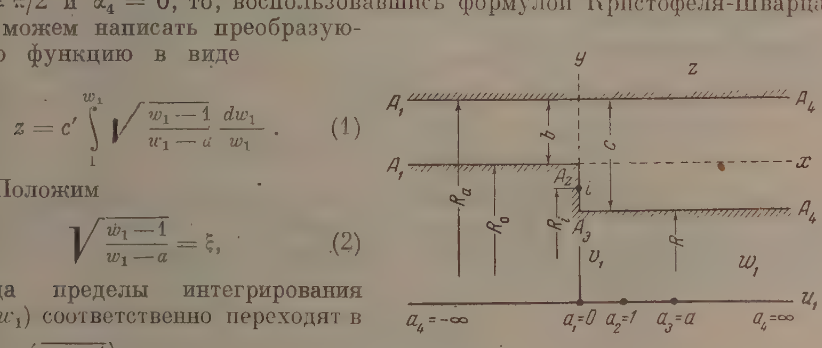


Рис. 1

Положим

$$\sqrt{\frac{w_1-1}{w_1-a}}=\xi, \qquad (2)$$

тогда пределы интегрирования $(1,\ w_1)$ соответственно переходят в $\left(0,\ \sqrt{\frac{w_1-1}{w_1-a}}\right)$.

Из равенства $\frac{w_1-1}{w_1-a}=\xi^2$ получаем

$$w_1=\frac{1-a\xi^2}{1-\xi^2}, \qquad (3)$$

$$dw_1=\frac{2\xi-2a\xi}{(1-\xi^2)^2}d\xi. \qquad (4)$$

Подставив значения w_1 и dw_1 из (3) и (4) в (1) и соответственно изменив пределы интегрирования, получим

$$z=c'\int\limits_0^{\sqrt{\frac{w_1-1}{w_1-a}}}\frac{2\xi^2-2a\xi^2}{(1-\xi^2)(1-a\xi^2)}d\xi. \qquad (5)$$

Найдем постоянные c' и a. Для этого находим приращение правой и левой частей (1) при обходе точек $w_1=a_1=0$ по полуокружности бесконечно большого радиуса.

Очевидно, этому обходу будет соответствовать переход в бесконечности с анода A_1A_4 на участок катода A_3A_4. При этом функция z получит приращение $\Delta z=-jc$. С другой стороны, это приращение может быть подсчитано из (1)

$$\Delta z=\lim_{\rho\to\infty}c'\int\limits_{\frown}\sqrt{\frac{w_1-1}{w_1-a}}\,\frac{dw_1}{w_1}; \qquad (6)$$

откуда

$$-jc=-j\pi c';\ c'=c/\pi. \qquad (7)$$

Обходу точки $w_1=0$ по полуокружности бесконечно малого радиуса будет соответствовать переход в бесконечности с анода A_1A_4 на участок

катода A_1A_2. При этом функция z получит приращение $\Delta z = - jb$. Из формулы (1) находим

$$\Delta z = \lim_{\rho \to \infty} c' \int_{\frown} \sqrt{\frac{w_1 - 1}{w_1 - a}} \frac{dw_1}{w} = - j\pi c' \frac{1}{\sqrt{a}}; \tag{8}$$

$$- jb = - j\pi c' \frac{1}{\sqrt{a}}; \quad a = \frac{c^2}{b^2}. \tag{9}$$

Подставив найденные значения постоянных a и c' из (7) и (9) в (5) и проинтегрировав, получим

$$z = \frac{c}{\pi} \left(\ln \frac{\xi + 1}{\xi - 1} - \frac{1}{\sqrt{a}} \ln \frac{\sqrt{a}\,\xi + 1}{\sqrt{a}\,\xi - 1} \right)_{\xi = \sqrt{\frac{w_1 - 1}{w_1 - a}}} - j(c - b). \tag{10}$$

Поле верхней полуплоскости w_1 легко преобразовать в однородное поле плоскости $w = u + jv$ так, чтобы участок a_1a_4 перешел в действительную ось плоскости $w\,(v = 0)$ и участок a_4a_1 — в прямую $v = \varphi_0$. Искомое преобразование имеет вид

$$w = \frac{\varphi_0}{\pi} \ln w_1. \tag{11}$$

Напряженность $E = |dw/dz|$, следовательно,

$$\frac{1}{E} = \left| \frac{dz}{dw} \right| = \left| \frac{dz}{dw_1} \frac{dw_1}{dw} \right| = \frac{c}{v_0} \left| \sqrt{\frac{w_1 - 1}{w - a}} \right|. \tag{12}$$

В бесконечности поле однородно, и, следовательно, напряженность E в этой области поля между анодом и участком A_1A_2 будет равна

$$E_0 = \frac{\varphi_0}{b}. \tag{13}$$

Из (12) и (13) получим

$$\frac{E}{E_0} = \frac{b}{c} \left| \sqrt{\frac{w_1 - a}{w_1 - 1}} \right|. \tag{14}$$

Положим $Ec/E_0b = l$, тогда

$$l = \left| \sqrt{\frac{w_1 - a}{w_1 - 1}} \right|. \tag{15}$$

На катоде w принимает вещественное значение, так как $v = 0$, чему соответствует значение $w_1 > 0$.

Положим на катоде $w_1 = u_1$. Найдем связь между z и u_1 на катоде.

1) На участке A_1A_2 катода $z = x < 0$, $0 < u_1 \leqslant 1$, $\frac{u_1 - a}{u_1 - 1} > 0$, поэтому $\sqrt{\frac{u_1 - a}{u_1 - 1}} = l$ $(\sqrt{a} < l < \infty)$.

Тогда из (10) и (2) окончательно получим

$$x = \frac{c}{\pi} \left(\ln \frac{l + 1}{l - 1} - \frac{1}{\sqrt{a}} \ln \frac{l + \sqrt{a}}{l - \sqrt{a}} \right); \quad \sqrt{a} < l < \infty. \tag{16}$$

2) На участке A_2A_3, $z = jy$, $0 \geqslant y \geqslant -j(c-b)$; $1 \leqslant u_1 \leqslant a$;

$$\sqrt{\frac{u_1-a}{u_1-1}} = j\sqrt{\frac{a-u_1}{u_1-1}};\quad l = \sqrt{\frac{a-u_1}{u_1-1}};\quad \sqrt{\frac{u_1-a}{u_1-1}} = jl;\quad 0 \leqslant l < \infty.$$

В таком случае из (2) следует $\xi = 1/jl = -j/l$.

Из (10) получим

$$jy = \frac{c}{\pi}\left(\ln\frac{1+jl}{1-jl} - \frac{1}{\sqrt{a}}\ln\frac{\sqrt{a}+jl}{\sqrt{a}-jl}\right) - j(c-b). \tag{17}$$

Преобразуя (17) при помощи соотношения $\operatorname{arc\,tg} z = \frac{1}{2j}\ln\frac{1+jz}{1-jz}$, получим

$$y = \frac{2c}{\pi}\left(\operatorname{arc\,tg} l - \frac{1}{\sqrt{a}}\operatorname{arc\,tg}\frac{l}{\sqrt{a}}\right) - (c-b);\ 0 \leqslant l < \infty. \tag{18}$$

3) На участке A_3A_4, $z = x - j(c-b)$; $0 \leqslant x < \infty$;

$$a \leqslant u_1 < \infty;\ \frac{u_1-a}{a_1-1} > 0:\quad l = \sqrt{\frac{u_1-a}{u_1-1}}\quad (0 \leqslant l < 1).$$

Из (10) и (2) получим

$$x = \frac{c}{\pi}\left(\ln\frac{1+l}{1-l} - \frac{1}{\sqrt{a}}\ln\frac{\sqrt{a}+l}{\sqrt{a}-l}\right)\quad (0 \leqslant l < 1). \tag{19}$$

Так как отношение напряженности поля связано с плотностью тока равенством $E/\rho = D$, то $E/E_0 = D/D_0$. Таким образом формулы (16), (18) и (19) позволяют установить точки на катоде, соответствующие заданным плотностям тока, и построить график распределения плотностей тока при заданном соотношении размеров c/b.

Далее следует определить, при какой минимальной конечной величине участков $A_2A_1 = x_m$ и $A_2A_4 = x_n$ практически останется неизменным найденное нами распределение плотностей тока. Для этого найдем положение точек на участках катода A_2A_1 и A_3A_4, в которых напряженность поля отличается на 1—3% от напряженности однородного поля. Соответственно на участке A_2A_1 находим значение x_m для точки, в которой $E = 1{,}01\,E_0$ (или $E = 1{,}03\,E_0$), и на участке A_3A_4 — значение x_n для точки, в которой $E = 0{,}99\,E_0 b/c$ (или $E = 0{,}97\,E_0 b/c$).

Для учета влияния катодной поляризации находим проводимость трубки тока dG, опирающейся на участок ds в области однородного поля на участке A_1A_2

$$dG_0 = \frac{1}{\rho}\frac{ds}{b}. \tag{20}$$

Далее определяем проводимость трубки электролита, опирающейся на такой же участок катода ds в любой другой его точке

$$\frac{di_0}{dG_0} = \frac{di_i}{dG_i};\quad \frac{D_0\,ds}{dG_0} = \frac{D_i\,ds}{dG_i}; \tag{21}$$

$$dG_i = dG_0\frac{D_i}{D_0} = \frac{1}{\rho b}\frac{E_i}{E_0}\,ds, \tag{22}$$

после чего находим плотность тока с учетом поляризации, так же как и в случае поля системы: круговой цилиндр — плоский анод, составляя соответствующую эквивалентную схему [1]. Далее, строим кривые распределения плотностей тока с учетом и без учета поляризации и проводим между ними среднюю линию — линию действительных плотностей тока.

ПОЛЕ ГИПЕРБОЛИЧЕСКИХ ЦИЛИНДРОВ

Рассмотрим поле, определяемое аналитической функцией

$$z = x + jy = c \sin \frac{w}{p} = c \sin \frac{u + jv}{p}, \tag{23}$$

где p — постоянная вещественная величина.

Преобразуя (23), получим

$$x + jy = c \sin \frac{u}{p} \operatorname{ch} \frac{v}{p} + jc \cos \frac{u}{p} \operatorname{sh} \frac{v}{p}. \tag{24}$$

После разделения действительных и мнимых частей

$$x = c \sin \frac{u}{p} \operatorname{ch} \frac{v}{p}; \quad \operatorname{ch} \frac{v}{p} = \frac{x}{c \sin \frac{u}{p}}; \tag{25}$$

$$y = c \cos \frac{u}{p} \operatorname{sh} \frac{v}{p}; \quad \operatorname{sh} \frac{v}{p} = \frac{y}{c \cos \frac{u}{p}}. \tag{26}$$

Возвышая в квадрат (25) и (26) и вычитая, получим уравнение

$$\frac{x^2}{c^2 \sin^2 \frac{u}{p}} - \frac{y^2}{c^2 \cos^2 \frac{u}{p}} = 1, \tag{27}$$

представляющее уравнение гиперболы с действительной осью, равной $c \sin \frac{u}{p}$, и фокусным расстоянием $2c$. Область, заключенная между ветвями гиперболы в плоскости z, с, $u = u_0$, отображается в плоскости w на полосу шириной $2u_0$, расположенную симметрично по обе стороны оси ординат v. Семейство прямых $u = \text{const}$ отображается на плоскости z в виде семейства софокусных гипербол. Горизонтальные прямые $v = \text{const}$ отобразятся в плоскости z в виде софокусных эллипсов. В самом деле, из (25) и (26) следует

$$\sin \frac{u}{p} = \frac{x}{c \operatorname{ch} \frac{v}{p}}; \tag{28}$$

$$\cos \frac{u}{p} = \frac{y}{c \operatorname{sh} \frac{v}{p}}. \tag{29}$$

Возвышая в квадрат (28) и (29) и складывая, получим уравнение эллипса

$$\frac{x^2}{c^2 \operatorname{ch}^2 \frac{v}{p}} + \frac{y^2}{c^2 \operatorname{sh}^2 \frac{v}{p}} = 1 \tag{30}$$

с фокусным расстоянием $2c$.

Напряженность поля E_z равна $|dw/dz|$. Из (23) находим

$$w = p \arcsin \frac{z}{c} = p \arcsin \frac{x + jy}{c} \tag{31}$$

и, следовательно,

$$E = \left| \frac{dw}{dz} \right| = \left| \frac{cp}{\sqrt{c^2 - x^2 + y^2 - j2xy}} \right| = \frac{cp}{\sqrt[4]{(c^2 - x^2 + y^2)^2 + 4x^2y^2}}. \tag{32}$$

Находим из (30) значение y

$$y = \operatorname{ctg} \frac{u}{p} \sqrt{x^2 - c^2 \sin^2 \frac{u}{p}}. \tag{33}$$

Если заданы гипербола $\frac{x^2}{a^2}-\frac{y^2}{b^2}=1$ и потенциал на поверхности гиперболы равный φ_0, то, положив $u_0=\varphi_0$ и сопоставляя с (27), находим

$$a^2=c^2\sin^2\frac{\varphi_0}{p}; \quad b^2=c^2\cos^2\frac{\varphi_0}{p}. \tag{34}$$

Находим вначале c из соотношения $c=\sqrt{a^2+b^2}$, после чего определяем величину p.

Далее, задаваясь значениями x, находим из (33) соответствующее значение y, по (32) вычисляем напряженность и затем плотность тока на

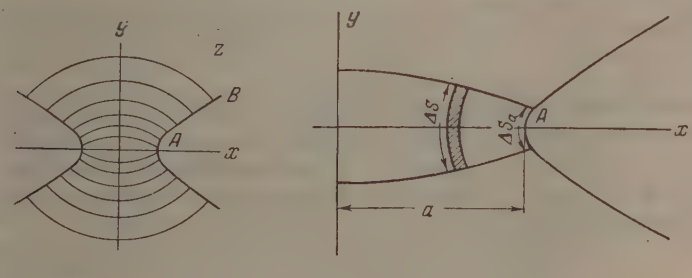


Рис. 2 Рис. 3

заданном участке катода. Ввиду симметрии достаточно рассмотреть распределение тока на участке AB гиперболы (рис. 2).

Сила тока на некотором бесконечно малом участке гиперболы ds составит

$$di=\frac{E}{\rho}\sqrt{1+\left(\frac{dy}{dx}\right)^2}\,dx. \tag{35}$$

Используя (33), найдем

$$\frac{dy}{dx}=\frac{x\operatorname{ctg}\frac{u_0}{p}}{\sqrt{x^2-c^2\sin^2\frac{u}{p}}}. \tag{36}$$

Подставляя в (35) значение E из (32) и $\partial y/\partial x$ из (36), получим

$$i=\int\limits_a^m\frac{cp}{\rho\sqrt[4]{(c^2-x^2+y^2)^2+4x^2y^2}}\sqrt{1+\frac{x^2\operatorname{ctg}^2\frac{u_0}{p}}{x^2-c^2\sin^2\frac{u_0}{p}}}\,dx. \tag{37}$$

Интеграл (37) можно без затруднений вычислить при помощи формулы Симпсона.

При конечной длине гиперболы найденное распределение плотностей тока практически сохраняется [2], когда ширина анода равна малой оси эллипса ($2b$), проходящего через крайнюю точку гиперболы $m(x_m, y_m)$. Величина b находится из соотношений:

$$\frac{x_m^2}{a^2}+\frac{y_m^2}{b^2}=1, \quad c=\sqrt{a^2-b^2}; \tag{38}$$

$$b=\sqrt{{}^1/_2\left(x_m^2+y_m^2-c^2\pm\sqrt{(c^2-x^2-y^2)^2-4y^2c^2}\right)}. \tag{39}$$

Для учета влияния катодной поляризации найдем проводимость трубки тока, опирающейся на малый участок ΔS_a гиперболы в точке $A\,(x = a,\ y = 0)$ (рис. 3). Сечение трубки будет обратно пропорционально напряженности поля:

$$\Delta S = \Delta S_a \frac{E_{(x=a,\ y=0)}}{E_{(x,\ y=0)}} = \Delta S_a \frac{cp \big/ \sqrt[4]{(c^2 - a^2)^2}}{cp \big/ \sqrt[4]{(c^2 - x^2)^2}} = \Delta S_a \frac{\sqrt{c^2 - x^2}}{\sqrt{c^2 - a^2}}. \qquad (40)$$

Сопротивление трубки

$$r_a = \int_0^a \rho \frac{dx}{\Delta S} = \frac{\rho \sqrt{c^2 - a^2}}{\Delta S_a} \int_0^a \frac{dx}{\sqrt{c^2 - x^2}} = \frac{\rho}{\Delta S_a} \sqrt{c^2 - a^2} \arcsin \frac{a}{c}. \qquad (41)$$

Далее находим напряженность в любой точке гиперболы $(x_i,\ y_i)$ из (32) и, используя соотношение $E_{(x=a,\ y=0)}\, r_a = E_i r_i$, находим сопротивление трубки, опирающейся в точке $x_i y_i$ на равновеликий участок ΔS_a. Затем, учитывая поляризацию, находим действительную плотность тока, как и в рассмотренных выше случаях.

ВЫВОДЫ

Рассмотрен способ расчета распределения тока на поверхности катода при помощи конформных отображений.

Харьковский институт
советской торговли

Поступила
3. VIII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Каданер, Журн. физ. химии, **30**, 1560, 1956.
2. А. И. Руцкий, Электрическое поле гиперболических цилиндров, Изд. Белорусского политехнич. ин-та, Минск, 1940.

ЗАВИСИМОСТЬ ПОТЕНЦИАЛОВ РАЗРЯДА КАТИОНОВ АЛЮМИНИЯ И НАТРИЯ ОТ СОСТАВА КРИОЛИТНОГО РАСПЛАВА

Л. Н. Антипин

В предыдущей работе [1] было показано, что для катодного процесса в криолитном расплаве характерно наличие четырех потенциалов. Оказалось, что процесс восстановления катионов Al^{3+} и Na^{+} протекает ступенчато с образованием в первую очередь катионов Al^{+} и Na_2^{+}, которые затем в такой же последовательности разряжаются до металлического состояния.

Очевидно, что величины потенциалов разряда зависят от состава электролита. Выяснение этой зависимости, с одной стороны, может дать сведения о природе расплавов и процессах комплексообразования, происходящих в них, с другой стороны, поможет выяснить природу потерь алюминия в ванне и, следовательно, найти оптимальное криолитное отношение, при котором наиболее выгодно вести процесс электролиза.

Попытка подобного рода была предпринята Л. Н. Ложкиным [2], который измерял зависимость электрохимической разности потенциалов ячейки от состава электролита при высоких плотностях тока. Однако такой метод, в лучшем случае, мог дать сведения только об изменении потенциала разряда иона Na_2^{+}. Кроме того, отсутствие электрода сравнения в его экспериментах не позволяет отнести эти изменения только за счет катодного процесса.

В настоящей работе преследуется цель получить некоторые данные об изменении указанных выше потенциалов в широком интервале составов криолитного расплава.

МЕТОДИКА РАБОТЫ

Конструкция электролизера показана на рис. 1. Основной особенностью его является наличие обособленной ячейки для электрода сравнения, отделенной от катодного пространства магнезитовой диафрагмой. Такое устройство позволяло сохранять постоянство электролита в этой ячейке и сделать потенциал электрода сравнения не зависящим от состава расплава в катодном пространстве.

Связанные с наличием диафрагмы мембранный и диффузионный потенциалы при измерении не учитывались. В силу того что электролиты по обе стороны диафрагмы отличались друг от друга только концентрацией одного из компонентов, первый из потенциалов, повидимому, равен нулю [3]. Что же касается диффузионного потенциала, то, как показал приближенный расчет, его величиной (около 10 mV) можно пренебречь, так как она лежит в пределах погрешности эксперимента.

Все опыты проводились при температуре 1050°, постоянство которой поддерживалось при помощи контактного гальванометра, соединенного с хромель-алюмелевой термопарой.

Электролит готовился из фтористого натрия марки «ч.д.а.» и фтористого алюминия марки «х.ч.».

Измерения осуществлялись следующим образом. Для каждого состава электролита снималась поляризационная кривая и находились величины потенциалов катода при $I = 0$ в зависимости от силы предварительно пропущенного тока, в соответствии с описанным в статье [1]. По этим данным и определялись соответствующие потенциалы восстановления. Потенциал

металлического алюминия, кроме того, измерялся непосредственно путем опускания в электролит молибденовой проволоки, покрытой алюминием.

Наиболее сложным явилось определение потенциала восстановления иона Na_2^+ до металлического состояния. Если все остальные потенциалы могли быть измерены при отсутствии тока, то этот потенциал не удавалось зафиксировать из-за быстрого удаления газообразного натрия с поверхности катода. По этой причине его величина находилась экстраполяцией последнего участка поляризационной кривой на ось E*.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты опытов приведены на рис. 2. Из него видно, что изменение всех четырех потенциалов происходит немонотонно. На кривых имеются максимумы, минимумы и точки перегиба. Величина потенциала образования алюминия *3* с увеличением содержания фтористого алюминия до

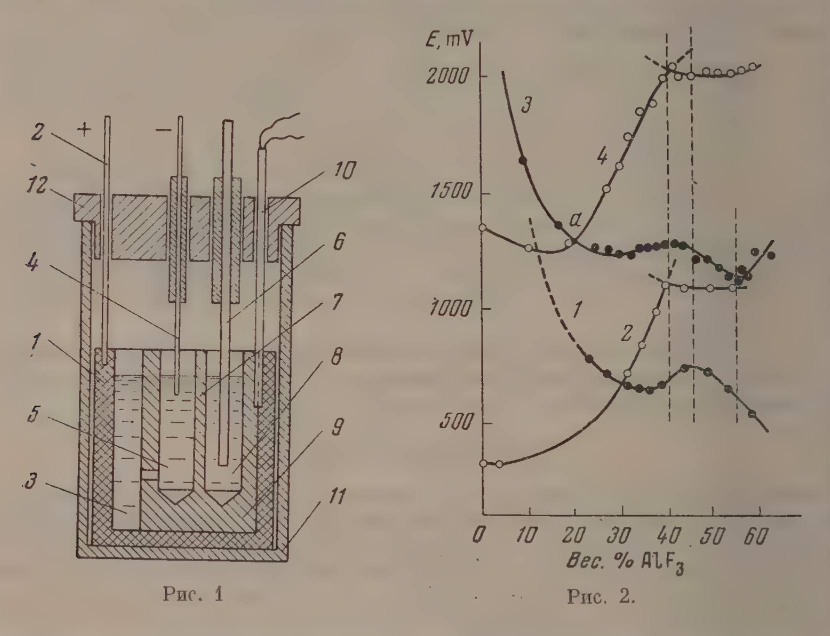


Рис. 1

Рис. 2.

Рис. 1. Схема устройства электролизера. *1* — графитовый стакан, служащий анодом; *2* — нихромовый токоподвод к аноду; *3* — анодное пространство; *4* — молибденовый катод; *5* — катодная ячейка; *6* — угольный (кислородный) электрод сравнения; *7* — магнезитовая диафрагма; *8* — ячейка для электрода сравнения; *9* — корпус электролизера из плавленой магнезии; *10* — хромель-алюмелевая термопара; *11* — фарфоровый стакан; *12* — талькохлоритовая крышка

Рис. 2. Зависимость катодных потенциалов от состава электролита. *1* — потенциал реакции $Al^{3+} + 2e = Al^+$; *2*—потенциал реакции $2Na^+ + e = Na_2^+$; *3* —потенциал реакции $Al^+ + e = Al$; *4* — потенциал реакции $Na_2^+ + e = Na_2$

25% резко падает, а затем испытывает некоторый подъем. Пройдя через максимум при составе, соответствующем криолиту (40% AlF_3), кривая образует второй минимум в области хиолита (54% AlF_3).

Потенциал выделения натрия *4* имеет минимум при содержании фтористого алюминия около 15%. При составе, отвечающем криолиту, ход кри-

* Метод построения поляризационной кривой подробно описан ранее [1].

вой резко меняется. Крутой ее подъем сменяется более пологим; кривая становится далее почти горизонтальной.

Изменения потенциалов образования Al^+ и Na_2^+ происходят аналогичным образом. Потенциал Al^+ [*1*] в основном повторяет изменения потенциала алюминия *3*, а ход кривой реакции $2Na^+ + e = Na_2^+$ соответствует таковому для процесса $Na_2^+ + e = Na_2$. Отличительной особенностью кривых *1* и *2* является отсутствие на них минимумов (при 15% на кривой *2* и при 54% на кривой *1*).

Сложный характер изменения всех этих кривых, вероятно, свидетельствует о наличии в криолитных расплавах различных комплексных катионов, переходящих один в другой при изменении состава электролита. Однако этот вопрос требует особого обсуждения и дополнительных исследований. Полученные результаты помогают внести ясность в вопрос о природе растворения металлического алюминия в криолитных расплавах.

По данным Г. А. Абрамова и Л. Н. Ложкина [2] кривая потерь алюминия в электролитах разного состава имеет перегиб при содержании фтористого алюминия около 10% и при 45% проходит через минимум. Авторы отмечают, что растворение алюминия в «щелочной» области (до минимума) сопровождается вспышками желтого пламени, что объясняется, по их мнению, горением натрия, выделяющегося по реакции:

$$3NaF + Al = 3Na + AlF_3.$$

При переходе к «кислым» электролитам желтые огоньки заменяются оранжевыми. Это они объясняют горением алюминия. Авторы указывают, что растворение его в этом случае протекает с образованием субфторида AlF.

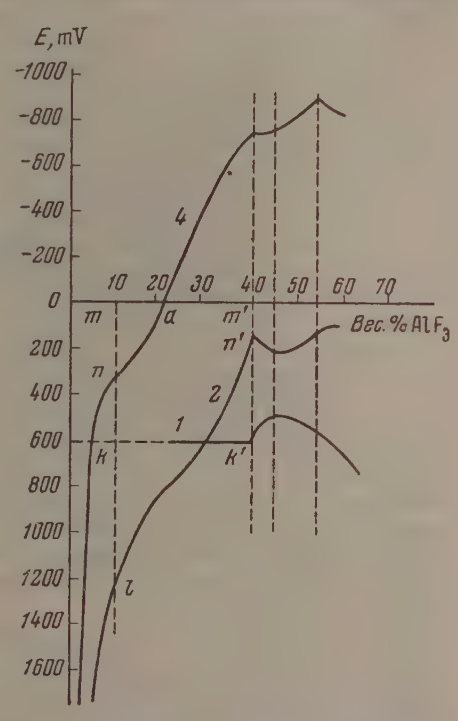


Рис. 3. Изменения катодных потенциалов с составом электролита, отнесенные к потенциалу металлического алюминия. Обозначения на рисунке те же, что и на рис. 2

Для того чтобы связать потенциалы металла с изменением потенциалов образования Al^+, Na_2^+ и Na, последние удобнее отсчитывать по отношению к потенциалу алюминия. Это и сделано на рис. 3*.

При погружении металлического алюминия в электролит в последнем должны образовываться те продукты, потенциалы которых положительнее потенциала металла. Если считать, что растворимость металла пропорциональна сумме потенциалов веществ, имеющих более положительный потенциал, чем у алюминия, и построить зависимость этой суммы от состава, то получится кривая, очень близкая по характеру к экспериментальным данным Г. А. Абрамова и Л. Н. Ложкина** (рис. 4). Перегибы и минимумы на этих кривых хорошо совпадают.

* Обозначения кривых те же, что и на рис. 2.

** Например, для 10% AlF_3 эта сумма (ΣE) состоит из отрезков $mn + mk + ml$, для 40% из $m'n' + m'k'$ (рис. 3).

Рис. 3 показывает, что вытеснение металлического натрия алюминие[м] возможно только до содержания AlF_3 не выше 20% (точка *a*). В боле[е] «кислых» электролитах потенциал натрия становится отрицательным, [и] алюминий уже не может его вытеснять.

Растворение алюминия правее точки *a* происходит с образованием суб[-] соединений Na_2F и AlF, причем до минимума (рис. 4) преобладает про[-] цесс образования субсоединений натрия, а после него увеличивается ко[-] личество AlF.

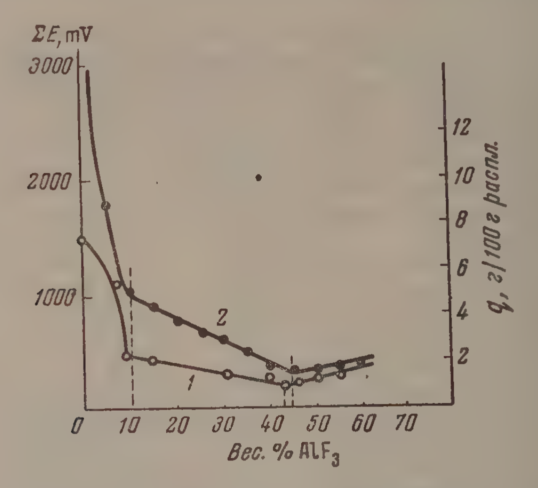


Рис. 4. Зависимость потерь алюминия и суммарного потенциала от состава электролита. *1* — потери алюминия в г/100 г расплава (по Г. А. Абрамову и Л. Н. Ложкину); *2* — суммарный потенциал катионов, более электроположительных, чем потенциал металлического алюминия

Появление огней при растворении вызывается, вероятно, распадо[м] этих субфторидов на поверхности расплава с выделением свободных ме[-] таллов, которые затем окисляются кислородом воздуха.

Автор выражает глубокую благодарность О. А. Есину за постоянны[й] интерес к данной работе.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что изменение потенциалов разряда ионов Al^{3+}, Na[...] Al^{+} и Na_2^{+} с составом криолитного расплава протекает немонотонно. Н[а] кривых имеются максимумы, минимумы и точки перегиба, свидетельствую[-] щие, повидимому, о наличии в электролите различных комплексных ка[-] тионов.

2. На основании полученных результатов дано объяснение процесса[м], протекающим при растворении алюминия. Получена качественная зав[и-] симость растворимости алюминия от состава электролита. Эта зависимост[ь] по форме хорошо совпадает с экспериментальной кривой Г. А. Абрамо[ва] и Л. Н. Ложкина.

Поступила
7. IX. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Н. Антипин, Журн. физ. химии, 29, 1668, 1955.
2. Г. А. Абрамов, М. М. Ветюков, И. П. Гупало, А. А. Костюк[ов] и Л. Н. Ложкин, Теоретические основы электрометаллургии алюминия, М[е-] таллургиздат, 1953.
3. С. Глесстон, Введение в электрохимию, ИИЛ, 1951.

СОРБЦИЯ БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ ВУЛКАНИЗАТАМИ НАТУРАЛЬНОГО И СИНТЕТИЧЕСКОГО КАУЧУКА

II. ПРИМЕНИМОСТЬ ЗАКОНОВ Д. П. КОНОВАЛОВА И ПРАВИЛА М. С. ВРЕВСКОГО К РАВНОВЕСИЮ ПОЛИМЕР—БИНАРНЫЙ РАСТВОР

Г. Л. Старобинец и В. С. Комаров

Описанные в предыдущей статье [1] системы полимер—бинарный раствор характеризуются изотермами общей сорбции различной формы. Если отклонения бинарных систем от законов идеальных растворов невелики, форма изотермы общей сорбции близка к линейной. В системах растворитель — нерастворитель с большими положительными значениями избыточной свободной энергии образования изотермы общей сорбции имеют S-образную форму. Весьма часто сигмоидная изотерма сорбции проходит через максимум в области разбавленных растворов (системы вулканизат НК — бензол — низшие спирты, вулканизат СК — бензол — низшие спирты (рис. 1). В системах с отрицательными значениями избыточной свободной энергии (хлорформ — ацетон, хлороформ — метилэтилкетон) изотерма общей сорбции на всем ее протяжении вогнута к оси абсцисс (рис. 7). Несмотря на разнообразие форм, общее направление изотерм сорбции изученных систем описывается законами Д. П. Коновалова [2].

На рис. 1—4 изображены кривые: общее количество раствора, сорбированного 1 *г* каучука, в зависимости от составов равновесного раствора и сорбата в системах вулканизат НК — бензол — метиловый спирт, вулканизат НК — хлороформ — ацетон, вулканизат НК — гексан — диоксан и вулканизат НК — бензол — этилацетат. На этих рисунках верхняя кривая изображает сорбцию в зависимости от состава равновесного раствора, а нижняя — в зависимости от состава сорбата в фазе полимера.

Вид кривых общей сорбции в зависимости от состава обеих равновесных фаз в остальных изученных системах аналогичен одному из типов, изображенных на рис. 1—4.

Ранее [3] нами было отмечено, что законы Д. П. Коновалова описывают направление изотерм сорбции систем бензол — низшие спирты вулканизатом НК. На основании экспериментальных данных, полученных в настоящей серии работ при изучении более 30 систем, мы можем утверждать, что во всех случаях направление кривых изотермического равновесия между вулканизатами каучука и бинарными растворами согласуется с законами Д. П. Коновалова; откуда следует, что:

1) общее количество сорбированного полимером вещества возрастает, если в растворе увеличивается концентрация того компонента, которым богаче полимер;

2) в точках экстремумов на изотермах общей сорбции состав раствора в фазе полимера равен составу равновесного бинарного раствора.

Существует аналогия между азеотропизмом в бинарных системах и появлением экстремумов на изотермах сорбции вулканизатов каучука. Возможность появления экстремумов на изотермах сорбции высокополимерами можно предсказать при помощи соображений, аналогичных тем, которые позволяют предвидеть появление азеотропизма в бинарных растворах [4]. Если значения сорбции (в расчете на 1 *г* каучука) чистых компонентов полимером равны или близки друг другу, то незначительное отклонение формы изотермы общей сорбции от линейной может привести к появлению экстремума, лежащего в области средних концентраций. В качестве

примеров таких систем назовем системы вулканизат НК — гексан — диок-сан и вулканизат НК — бензол — циклогексан (рис. 2).

В системе вулканизат НК—бензол—метиловый спирт значения сорбции индивидуальных компонентов в парообразном состоянии равны 3274 *мг/* и 33 *мг/г* соответственно. Так как форма изотермы сорбции сильно от-клоняется в этой системе от линей-ной, на ней появляется максимум смещенный очень сильно в сторону лучше сорбируемого компонента —

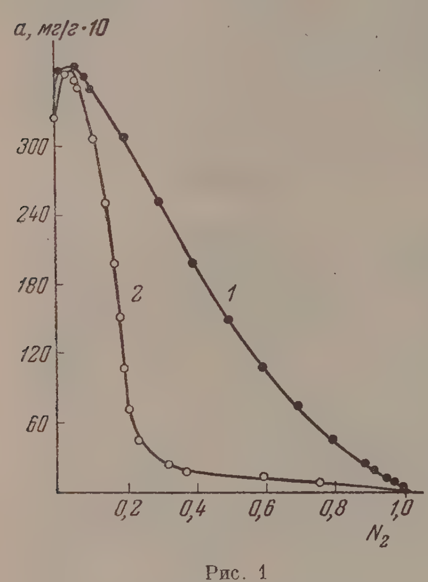


Рис. 1

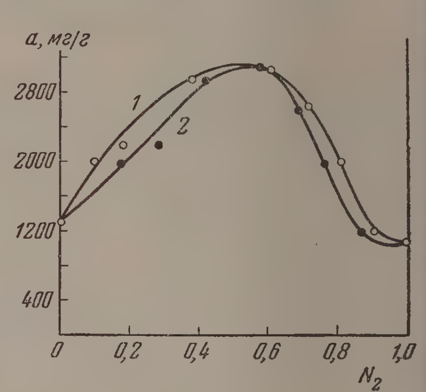


Рис .2

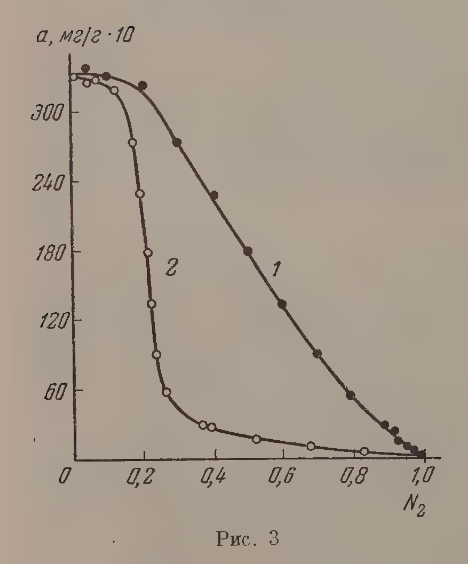


Рис. 3

Рис. 4

Рис. 1. Вулканизат НК — бензол — метиловый спирт. Сорбция насыщенных пар при 20° С: *1* — фаза раствора; *2* — фаза полимера

Рис. 2. Вулканизат НК — гексан — диоксан. Сорбция насыщенных паров при 20° *1* — фаза раствора; *2* — фаза полимера

Рис. 3. Вулканизат НК — бензол — этилацетат. Сорбция насыщенных паров п 20° С: *1* — фаза раствора; *2* — фаза полимера

Рис. 4. Вулканизат НК — хлороформ — ацетон при 20° С. Сорбция насыщенных ров при 20° С: *1* — фаза раствора; *2* — фаза полимера

бензола. В системе вулканизат НК — хлороформ—ацетон, изученной в настоящей работе (рис. 4), и в системе вулканизированный буна — S — хлороформ — н-бутилацетат, изученной Джи [5], на изотермах сорбции появляется минимум, смещенный, однако, в противоположную сторону—в сторону хуже сорбируемых компонентов: ацетона и бутилацетата.

При рассмотрении экспериментальных данных бросается в глаза тот факт, что на изотермах сорбции из азеотропных бинарных систем очень часто появляется экстремум. Такая связь между азеотропизмом бинарных систем и формой изотерм сорбции объясняется тем, что как при испарении, так и при набухании тенденция к возрастанию необратимости бинарного раствора реализуется очень часто путем отдачи компонента, присутствующего в растворе в меньшем количестве, если избыточная свободная энергия образования бинарного раствора положительна, или путем отдачи компонента, присутствующего в растворе в большем количестве, если избыточная свободная энергия образования раствора отрицательна.

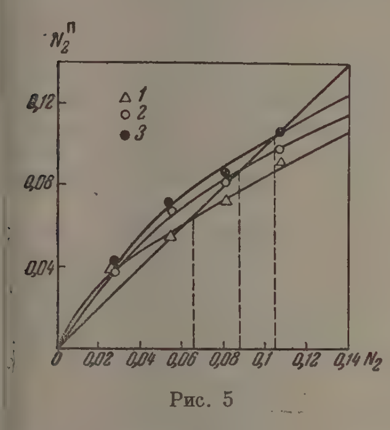


Рис. 5

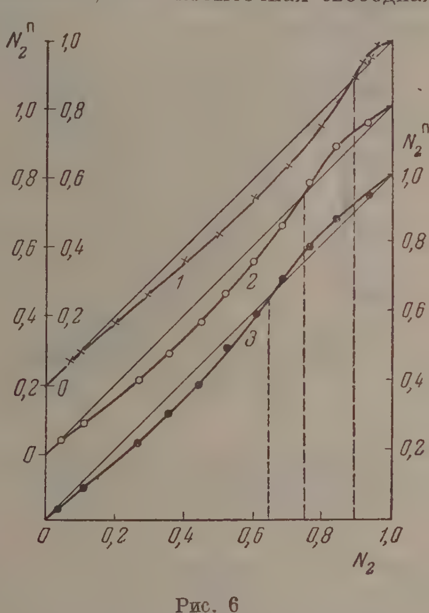


Рис. 6

Рис. 5. Вулканизат НК — хлороформ — этиловый спирт. Сорбция растворов: *1* — $N_2^п$ — N_2 при 35° С; *2* — $N_2^п$ — N_2 при 45° С; *3* — N_2 — N_2 при 55° С

Рис. 6. Вулканизат НК — хлороформ — ацетон. Сорбция растворов: *1* — $N_2^п$ — N_2 при 20° С; *2* — $N_2^п$ — N_2 при 35°С; *3* — $N_2^п$ — N_2 при 55° С

Вопрос о молекулярной природе экстремумов на изотермах сорбции может быть уяснен из работ В. Гуля о светорассеянии растворов каучука [6, 7]. Поскольку экстремумы на изотермах сорбции каучуком описываются законами Д. П. Коновалова, естественно ожидать, что перемещение экстремумов с изменением температуры будет описываться правилом М. С. Вревского [8]. На рис. 5 изображены кривые равновесия между вулканизатом НК и бинарными растворами хлороформ — этиловый спирт при температурах 35, 45 и 55° С.

Из рисунка видно, что с повышением температуры кривые равновесия между полимером и раствором пересекают диагональ квадрата $N_2^п$—N_2 при более высоких значениях молярной доли спирта; следовательно, максимумы на изотермах сорбции заметно перемещаются в сторону спирта — компонента, обладающего большим значением молекулярной теплоты испарения.

С повышением температуры концентрация одиночных молекул спирта

в системах растворитель — спирты растет благодаря разрушению молеку лярных групп. Поскольку полимер поглощает одиночные молекулы спирт [3], равновесие между полимером и раствором сдвигается при этом в сто рону спирта, кривая равновесия проходит выше и пересекает идеальну кривую равновесия при более высокой концентрации спирта. В результа те аналог правила М. С. Вревского оказывается применимым к равновеси полимер — бинарный раствор.

Подобное смещение максимума изотермы сорбции с повышением тем пературы обнаружено нами при изучении сорбции других бинарных си стем (бензол—низшие спирты, CCl_4 — метиловый спирт), характеризующихся с положительными отклонениям от законов идеальных растворов

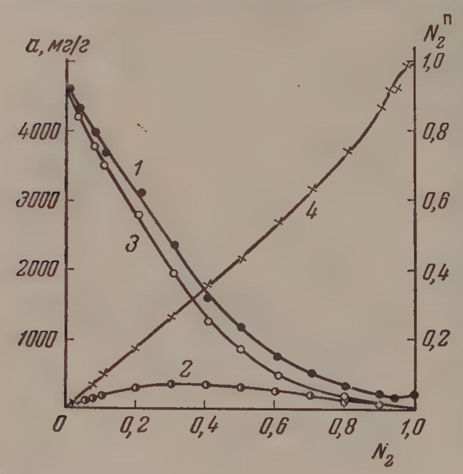


Рис. 7. Вулканизат НК — хлороформ — ацетон. Сорбция насыщенных паров при 20° С: 1 — a; 2 — a_2; 3 — a_1; 4 — $N_2^п$ — N_2

Нами изучена сорбция бинар ных смесей хлороформ — ацето при температурах 20, 35 и 55°С Изотермы сорбции этой систем характеризуются минимумом наблюдаемым при температур 20°С при молярной доле ацето на, равной приблизительно 0,9

Как видно из рис. 6, с повы шением температуры точка пере сечения кривой равновесия диагонали квадрата $N_2^п$ — N_2 пе ремещается в сторону хлорофор ма — компонента, испарение ко торого требует меньшей затрат энергии.

Из рисунка видно, что п мере того как энергия теплово го движения молекул прибли жается к энергии водородно связи между молекулами хлоро форма и ацетона*, область отрицательной сорбции ацетона су жается. Повидимому, при достаточно высокой температуре ацетон може сорбироваться положительно из его разбавленных растворов в хлороформе

Изотермы сорбции нерастворителя проходят через максимум во все изученных нами системах типа растворитель — нерастворитель. Типичны случай изображен на рис. 7. Это явление мы объясняем существование смеси растворитель—нерастворитель критического состава [10].

ВЫВОДЫ

1. На основании изучения изотерм сорбции 35 бинарных систем вулкани затами НК и СК показано, что общее направление изотерм опи сывается законами Д. П. Коновалова и правилом М. С. Вревского общее количество сорбированного полимером вещества возрастает, есл в растворе увеличивается концентрация того компонента, которым бога че полимер; в точках, соответствующих экстремумам на изотермах обще сорбции, состав раствора в фазе полимера равен составу равновесног бинарного раствора; с повышением температуры максимум на изотерм сорбции перемещается в сторону компонента, обладающего большей тепло той испарения. Минимум на изотерме сорбции перемещается с повышение температуры в противоположную сторону.

---

* Энергия связи С—Н...О в системе хлороформ — ацетон оценивается в 4,1 *ккал* [9]

2. Изотермы парциальной сорбции нерастворителя из бинарных смесей растворитель—нерастворитель проходят через максимум, появление которого обусловлено существованием критического состава смесей растворитель — нерастворитель.

Белорусский государственный университет
им. В. И. Ленина
Минск

Поступила
14.IX.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Л. Старобинец, Журн. физ. химии, 30, 1626, 1956.
2. Д. П. Коновалов, Об упругости пара растворов, С.-Петербург, 1909.
3. Г. Л. Старобинец и В. С. Комаров, ДАН, 86, 771, 1952.
4. В. А. Киреев, Журн. физ. химии, 14, 1469, 1940.
5. G. Gee. Trans. Farad. Soc., 40, 463, 1944.
6. В. Е. Гуль, Труды Всесоюзной конференции по коллоидной химии, Изд-во АН УССР, Киев, 1952, стр. 144.
7. В. Е. Гуль и Г. С. Клитеник, Колл. журн., 16, 171, 1954.
8. М. С. Вревский, ЖРФ-ХО, ч. хим., 42, 15, 70, 1349, 1910.
9. E. Moelwyn—Ughesa a. Sherman, Journ. Chem. Soc., 101, 1936.
10. Г. Л. Старобинец, Диссертация, Белорусский гос. ун-т им. В. И. Ленина, Минск, 1955.

ДИНАМИКА И КИНЕТИКА АДСОРБЦИИ ИОДА НА УГЛЯХ ИЗ ВОДНЫХ И СПИРТОВЫХ РАСТВОРОВ

А. Н. Харин и Л. Г. Свинцова

Ранее [1—4] было показано, в какой мере внешняя передача играет роль в ходе кинетики и динамики адсорбции веществ из потока растворов при различных условиях, и установлена степень применения приближенного уравнения внешнедиффузионной кинетики.

$$\frac{da}{dt} = \beta (c - y), \quad (1)$$

и теории динамики адсорбции А. Н. Тихонова, А. А. Жуховицкого и Я. Л. Забежинского [5—7] к описанию адсорбции различных веществ.

При изучении кинетики адсорбции [4] было обнаружено уменьшение кинетических коэффициентов (β) во времени и, следовательно, большее замедление темпа адосрбции по сравнению с рассчитанным по уравнению (1).

В других работах [1—3] были замечены некоторые отклонения результатов динамических опытов от требований теории А. Н. Тихонова, А. А. Жуховицкого и Я. Л. Забежинского, имеющие связь с отклонениями, наблюдавшимися при изучении кинетики. Эти отклонения могли быть объяснены либо отсутствием в течение значительного времени стационарности режима адсорбции, при котором справедливо уравнение (1), либо неточностью этого уравнения при совместном сложном влиянии всех возможных кинетических факторов: внешней, внутренней и продольной диффузии и гидродинамических эффектов.

Для выяснения причины наблюдавшихся отступлений было интересно поставить длительные опыты адсорбции из потока с веществом, гораздо лучше адсорбирующимся, чем ранее изученные, для которого можно было бы ожидать более ярко выраженный внешнедиффузионный режим.

Для исследования была избрана адсорбция молекулярного иода J_2 на активированных углях. Такое исследование представляет интерес и для практики иодного производства, где улавливание иода идет из нефтяных вод на угольных фильтрах в динамических условиях [8], и для выяснения ряда теоретических вопросов.

Высокие значения величин кинетических коэффициентов адсорбции иода из водных растворов KJ на активных углях [9, 10], по сравнению с величинами кинетических коэффициентов адсорбции, ранее изученных А. Н. Хариным и сотрудниками органических веществ [1—4], оказались необъяснимыми только в рамках представления о лимитирующей роли внешней передачи, при которой кинетические коэффициенты, по аналогии с коэффициентами теплопередачи, определяются из критериальной зависимости $Nu = k\mathrm{Re}^n$ по уравнению [7]:

$$\beta = k \frac{D_{\text{внешн}} \alpha^{\sim 0.5}}{\nu^{\sim 0.5} \, d^{\sim 1.5}} . \quad (2)$$

При внешнедиффузионном режиме кинетические коэффициенты адсорбции разных веществ из одной и той же среды при заданной удельной скорости потока (α *см/сек*), диаметре зерен угля (d, *см*) и кинематической вязкости

(ν *см²/сек*) должны изменяться по уравнению (2) пропорционально коэффициентам диффузии этих веществ в данной среде. Но коэффициенты диффузии различных растворенных в воде веществ лишь немного отличаются друг от друга и остаются величинами порядка 10^{-5} *см²/сек*, тогда как кинетические коэффициенты адсорбции иода в 4—5 раз выше соответствующих коэффициентов адсорбции уксусной кислоты [1, 4] и в ~ 10 раз выше коэффициентов адсорбции компонентов эфирных масел [2].

Возник вопрос о степени влияния внутреннего переноса на скорость сорбции веществ из растворов. Для исследования этого вопроса были проведены параллельные опыты по изучению динамики и кинетики адсорбции иода при почти одинаковых условиях внешней передачи и отличающихся условиях внутреннего переноса. Для изменения внутридиффузионных условий использованы различные добавки KJ к водным растворам J_2, а также замена растворителя — воды — на этиловый спирт. При изучении закономерности адсорбции иода из двух различных сред (водной и спиртовой) мы надеялись найти объяснение сильно расходящимся значениям кинетических коэффициентов адсорбции иода и органических веществ (уксусной кислоты и других) из водных растворов и подойти к выяснению причин отступлений хода кинетики сорбции растворенных веществ на активных углях от требований уравнения кинетики и от теории динамики сорбции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа проводилась на четырех сортах угля: двух антрацитовых (№ 8 и № 8′), березовом (№ 10) и угле КАД — иодном.

Исходные активированные антрацитовые угли отмывались 4*N* HCl дестиллированной водой, затем, после настаивания в водном растворе J_2 *, вторично отмывались соляной кислотой и водой, до полного удаления иода и соляной кислоты из них, после чего прокаливались при 600—700° С с продуванием воздуха до обгара на 20% для угля № 8 и на 30% для угля № 8′.

Березовый активированный уголь (№ 10) отмывался 2 *N* HCl, дестиллированной водой, после чего сушился при 150° С. Исходный образец угля КАД обрабатывался раствором серной кислоты и нитрита натрия, как это делается в производственных условиях, отмывался дестиллированной водой и сушился при 150° С.

Приготовленные таким образом угли рассеивались на фракции со средним диаметром зерен $d = 0{,}15$ *см* (№ 10, № 8, КАД), $d = 0{,}25$ *см* (№ 10, КАД), и $d = 0{,}275$ *см* (№ 8′).

Таблица 1

Уголь	Зольность, %	Влажность, %	Гравиметрический удельный вес, *г/см³*	Кажущийся удельный вес, *г/см³*	Истинный удельный вес, *г/см³*	Пористость, %
№ 8	2,2	0,1	0,430	0,701	1,925	63,6
№ 8′	5,2	0,2	0,368	0,590	1,819	67,6
№ 10	0,6	—	0,213	0,390	1,696	77,0
КАД	6,0	1,3	0,365	0,630	1,960	67,9

В табл. 1 приведена характеристика этих углей.

Динамические и кинетические опыты проводились со спиртовыми и водными растворами J_2 при различных концентрациях KJ (0,03; 0,3 и 0,5 *г-экв/л*) и J_2 (0,2; 1; 3 и 23 *мг-экв/л*).

Все растворы готовились настаиванием сублимированного иода в дестиллированной воде с добавками химически чистого KJ или в обезвоженном (при двухчасовом кипячении с CaO) и перегнанном этиловом спирте.

Статика адсорбции изучалась при 18–22° С четырехсуточным настаиванием (с периодическим взбалтыванием) навесок угля с растворами иода в склянках с притертыми пробками. Концентрация J_2 определялась титрованием проб тиосульфатом.

* Настаивание производилось потому, что на исходном образце было замечено небольшое химическое связывание J_2.

Количество адсорбированного иода определялось по разности исходной (c_0) и равновесной (y) концентраций, а также методом настаивания угля, содержащего адсорбированный иод, с тиосульфатом. Для этого истертый уголь с адсорбированным иодом в течение 5—7 мин. настаивался с 10 *мл* титрованного раствора тиосульфата, после чего из отфильтрованного настоя отбиралась проба в 5 *мл* и титровалась раствором иода. Затем рассчитывалось количество адсорбированного иода *.

При разработке этого метода предварительно, в холостых опытах, было установлено отсутствие связывания тиосульфата исследуемыми углями и воспроизводимость определения иода на угле при повторении однотипных опытов (отклонения от среднего из двух определений было порядка 0,45%). Этим методом мы пользовались при изучении кинетики и кривых распределения в опытах по динамике.

На рис. 1 приведены изотермы адсорбции в равновесных условиях, полученные на угле № 8.

Здесь видно влияние иодистого калия на уменьшение адсорбции иода. Еще более резкое уменьшение адсорбции иода имеет место при замене воды

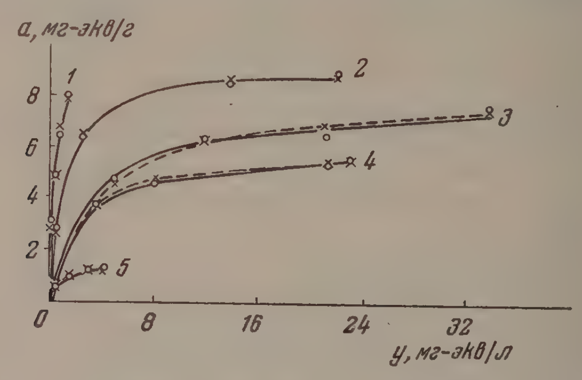


Рис. 1. Изотермы статической адсорбции иода на угле № 8. *1* — H_2O; *2* — 0,03*N*KJ в H_2O; *3* — 0,3 *N*KJ в H_2O; *4* — 0,5 *N*KJ в H_2O; *5* — C_2H_5OH

на этиловый спирт. Статическая адсорбция довольно хорошо описывается уравнением Лэнгмюра, константы которого, вычисленные методом наименьших квадратов, приведены в табл. 2. Это видно, например, при сравнении сплошных (опытных) и пунктирных (рассчитанных) линий на рис. 1.

Изучение динамики и кинетики адсорбции иода велось в условиях подобных описанным ранее [1—4], при температуре 17—25°С. Динамические опыты проводились в стеклянных трубках длиной от 3 до 102 *см* и внутренним диаметром 1,67 и 1 *см*. Кинетические опыты проводились со слоем угля в 1—2 зерна, засыпанном (сверху и снизу) кусочками битого стекла того же размера, что и зерна угля. Навески сухого угля предварительно кипятились в дистиллированной воде с соответствующими добавками KJ или в этиловом спирте. Трубка заполнялась водным раствором KJ или этиловым спиртом. Отсчет времени работы слоя угля t начинался с момента входа в трубку подаваемого раствора иода.

При снятии кривых распределения динамическая трубка отключалась в момент появления на выходе раствора с концентрацией c, равной 0,0[illegible] исходной c_0. После слива межзеренной жидкости определялось количество адсорбированного иода в разных местах слоя угля L.

При снятии выходных кривых опыт продолжался до концентрации на выходе $c = 0{,}7\ (0{,}9)\,c_0$. Результаты отдельных динамических опытов со

* Поправка на иод, находящийся в смачивающей уголь жидкости, не учитывалась из-за ее незначительности (от 0,1 до 1%).

Таблица 2

Константы уравнения Лэнгмюра: $a = zy/(y_1 + y)$

Угли	№ 8					№ 8′	
Среда	0,03NKJ в воде	0,3NKJ в воде	0,5NKJ воде	H_2O	C_2H_5OH	0,03NKJ в воде	0,5NKJ в воде
z	9,19	8,16	5,85	8,75	1,54	11,01	6,06
y_1	1,01	3,76	1,78	0,14	0,63	0,89	1,99

Угли	№ 10			КАД		
Среда	0,03NKJ в воде	0,5NKJ в воде	C_2H_5OH	0,03NKJ в воде	0,5NKJ в воде	C_2H_5OH
z	6,42	5,49	1,36	6,30	4,44	1,66
y_1	0,46	1,50	0,44	0,71	1,90	1,07

снятием выходных кривых на углях № 8 и № 10 приведены в табл. 3. Для примера и сравнения с теорией на рис. 2 и 3 изображены соответственно выходные кривые и кривые распределения для отдельных серий динамических опытов, а на рис. 4 — время работы слоев угля № 8 для пяти серий опытов. На всех рисунках теоретически вычисленные кривые — штриховые.

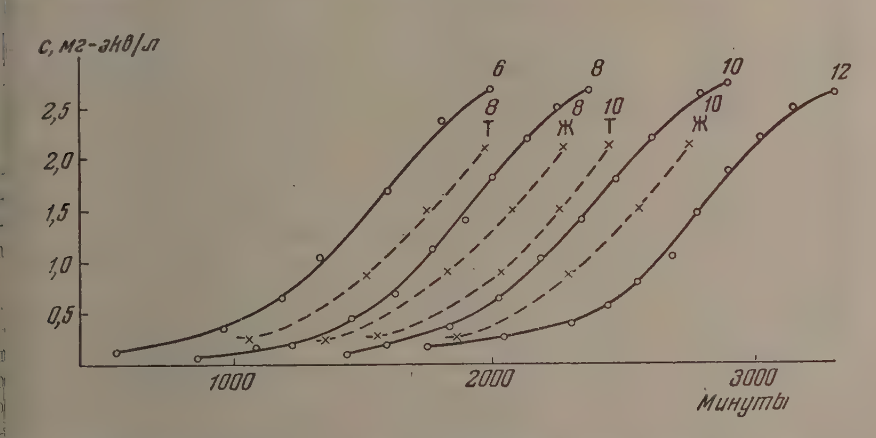


Рис. 2. Выходные кривые на угле № 8 (0,15 *см*) при $\alpha = 4$ *см/мин* и 1 *см/мин* $c_0 = 3$ *мг-экв/л* J_2 в 0,03 N KJ (*6, 8, 10, 12* — значения α)

В каждом кинетическом опыте эксперимент прекращался через определенный промежуток времени и устанавливалось насыщение зерен угля иодом (a).

В табл. 4 приведены результаты опытов (средние из двух параллельных) по кинетике адсорбции J_2 из потока растворов. Кроме того, изучалась кинетика адсорбции иода в условиях быстрого перемещения свободных зерен угля в больших объемах раствора, подобно тому как это делали И. Е. Ампилогов и А. Н. Харин [4].

Полученные при этом результаты (средние из двух-трех параллельных) приведены в табл. 5.

Таблица 3

Время работы слоев угля (в минутах) до определенной концентрации на выходе (c)

Уголь	№ 8 ($d = 0,15$ *см*)											№ 8′ ($d = 0,275$ *см*)		
Среда	0,03N KJ в воде				0,5N KJ в воде					C_2H_5OH		0,03N KJ в воде		0,5N KJ в воде
Концентрация иода c_0, *мг-экв/л*	3				3		23			3		3		23
Скорость потока, α *см/мин.*	4	4	8	8	4	8	4	4	8	4	8	4	8	4
Длина слоя угля L, *см*	8	10	10	12	12	12	12	84	12	77	102	12	12	12
$u = \frac{c}{c_0}$ 0,1	1340	1770	780	960	1450	510	245	2020	98	2640	1290	—	—	240
0,3	1730	2140	1110	1290	1600	655	293	2075	120	3000	1710	1990	740	250
0,5	1920	2390	1270	1475	1730	720	305	2093	130	3325	1980	2700	1290	325
0,7	2120	2580	1410	1590	1840	790	320	2100	140	3680	2300	3260	1760	388

Уголь	№ 10 ($d = 0,15$ *см*)							№ 10 ($a = 0,25$ *см*)						
Среда	0,03N KJ в воде			0,5N KJ в воде		C_2H_5OH		0,03N KJ в воде		0,5N KJ в воде			C_2H_5OH	
Концентрация иода c_0, *мг-экв/л*	3			3	23	3		3		3		23	3	
Скорость потока α, *см/мин*	4	4	8	8	4	4	8	4	8	4	8	4	2	4
Длина слоя угля L *см*	8	12	12	12	12	95	95	12	12	12	12	12	102	102
$u = \frac{c}{c_0}$ 0,1	580	530	420	250	135	1450	750	1040	360	540	185	115	3320	1640
0,3	745	625	550	345	165	1820	910	1340	570	690	340	140	4000	2110
0,5	840	670	630	370	175	2115	1060	1430	695	765	415	155	4620	2500
0,7	930	735	730	395	190	2420	1270	1540	820	830	485	175	5060	3080

Таблица 4

Количество адсорбированного иода из тока растворов (в *мг-экв/г*)

Уголь	№ 8 ($d = 0,15$ *см*)											№ 8′ ($d = 0,275$ *см*)			
Среда	0,03*N* KJ в воде						0,5*N* KJ в воде			C_2H_5OH		0,03*N* KJ в воде			
Концентрация J_2 *мг-экв/л*	1	3	3	3	3	3	3	23	23	3	3	3	3	3	3
Скорость потока α, *см/мин*	4	2	4	8	16	32	4	4	8	4	8	4	8	16	32
Время (мин.)															
10	—	—	—	—	—	—	—	1,49	2,00	—	—	—	—	—	—
30	—	0,42	0,64	0,95	—	—	0,85	3,77	4,50	—	—	—	—	0,42	—
60	0,42	0,76	1,25	1,52	1,90	1,76	1,48	4,97	5,37	0,35	0,39	0,47	0,48	0,92	1,02
120	0,77	1,52	1,98	2,62	3,32	3,19	2,54	5,15	5,15	0,53	0,56	0,83	1,05	1,61	1,87
240	1,60	2,85	3,43	4,33	5,20	5,20	3,66	5,35	5,35	0,65	0,67	—	—	—	—
360	2,13	3,89	4,57	5,42	6,00	5,99	—	—	—	0,78	0,79	2,40	3,27	4,06	4,32
480	2,56	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3,20	4,80	—	—

Уголь	КАД ($d = 0,15$ *см*)								КАД ($d = 0,25$ *см*)						
Среда	0,03*N* KJ в воде						C_2H_5OH		0,03*N* KJ в воде					C_2H_5OH	
Концентрация J_2 *мг-экв/л*	0,2			3			3		0,2		3			3	
Скорость потока α, *см/мин*	4	8	16	4	8	16	4	8	4	8	4	8	16	4	8
Время (мин.)															
30	0,23	0,24	0,26	1,12	1,10	1,25	—	—	—	—	0,48	0,56	0,65	—	0,42
60	0,26	0,27	0,34	1,63	1,73	2,36	0,40	0,41	0,21	0,22	0,66	1,06	1,33	0,41	0,55
120	—	0,41	0,46	2,47	2,95	3,25	0,49	0,51	0,26	0,28	1,24	1,90	2,25	0,51	0,59

Таблица 4 (*продолжение*)

Количество адсорбированного иода из тока растворов (в *мг-экв/г*)

Уголь	КАД ($d = 0,15$ *см*)								КАД ($d = 0,25$ *см*)						
Среда	$0,03N$ KJ в воде						C_2H_5OH		$0,03N$ KJ в воде					C_2H_5OH	
Концентрация J_2 *мг-экв/л*	0,2			3			3		0,2		3			3	
Скорость потока, *см/мин*	4	8	16	4	8	16	4	8	4	8	4	8	16	4	8
Время (мин.)															
240	0,52	0,64	0,70	3,60	3,73	3,91	0,57	0,64	0,33	0,40	2,20	2,65	3,16	0,53	0,59
360	0,72	0,82	0,96	3,69	3,92	4,09	0,68	0,74	—	0,53	3,07	3,58	3,76	—	—
480	0,92	0,97	1,17	—	—	—	—	—	0,61	0,69	3,36	—	—	—	—
720	—	—	—	—	—	—	—	0,79	0,74	0,90	—	—	—	—	—

Уголь	№ 10 ($d = 0,15$ *см*)									№ 10 ($d = 0,25$ *см*)						
Среда	$0,03N$ KJ в воде				$0,5N$ KJ в воде			C_2H_5OH		$0,03N$ KJ в воде			$0,5N$ KJ в воде		C_2H_5OH	
Концентрация J_2 *мг-экв/л*	3	3	3	3	3	3	23	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Скорость потока, *см/мин*	2	4	8	16	4	8	4	4	8	4	8	16	4	8	4	8
Время (мин.)																
30	1,10	1,28	1,77	2,08	1,70	1,90	4,07	0,29	0,30	0,98	0,95	1,10	0,88	1,24	0,24	0,25
60	1,96	2,30	3,00	3,61	2,46	3,00	4,64	0,38	0,43	1,49	1,60	1,96	1,35	1,62	0,36	0,38
120	2,78	3,85	4,46	4,46	3,18	3,66	4,80	0,65	0,69	2,44	2,70	3,70	2,26	2,52	0,45	0,51
240	3,94	4,25	5,18	5,57	3,29	—	5,05	0,81	—	3,94	4,64	5,18	2,97	3,04	0,67	0,73
360	—	4,74	5,57	—	—	—	—	—	—	4,66	5,01	5,27	—	—	—	—

Таблица 5

Количество адсорбированного J_2 (в *мг-экв./г*) при быстром перемещении зерен угля в 10 *л* раствора с концентрацией 3 *мг-экв/л*

Уголь	№ 8			№ 8′		КАД			№ 10			
Диаметр зерен, *см*	0,15			0,275		0,15		0,25	0,15		0,25	
Среда	0,03*N*KJ в воде	0,3*N*KJ в воде	C_2H_5OH	0,03*N*KJ в воде	0,3*N*KJ в воде	0,03*N*KJ в воде	C_2H_5OH	0,03*N*KJ в воде	0,03*N*KJ в воде	C_2H_5OH	0,03*N*KJ в воде	C_2H_5OH
Время, мин.												
30	1,88	1,92	0,38	1,47	1,63	2,20	0,41	1,10	3,71	0,46	1,63	0,31
60	3,49	2,80	0,55	2,23	2,14	3,20	0,51	2,20	4,53	0,65	2,76	0,44
120	4,70	3,52	0,66	3,35	3,56	3,90	—	3,15	4,88	0,86	3,80	0,53

На рис. 5—9 для иллюстрации и сравнения с теорией изображены некоторые кинетические кривые, полученные с углем № 10 и № 8.

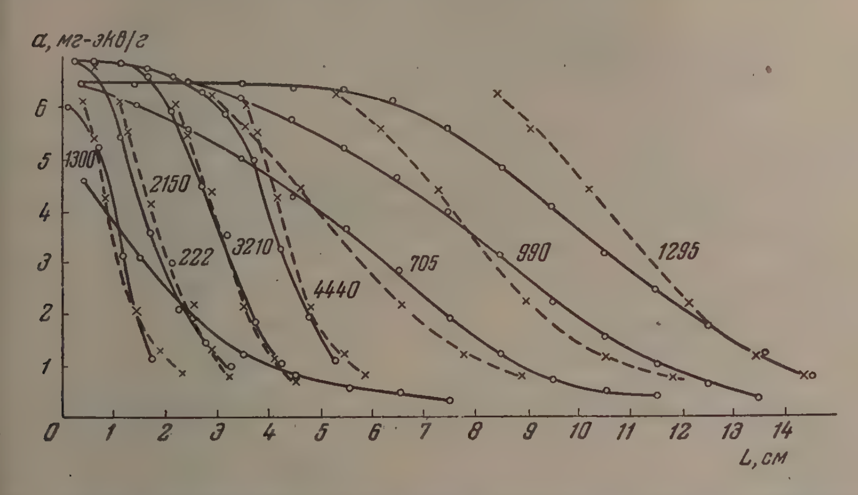


Рис. 3. Кривые распределения иода на угле № 8 для различных отрезков времени в минутах ($d = 0,15$ *см* при $\alpha = 8$ и 1 *см/мин*); $c_0 = 3$ *мг-экв/л* J_2 в 0,03 *N* KJ

Во всех случаях, даже в опытах со спиртовыми растворами, адсорбция из потока идет медленнее, чем при быстром перемещении зерен угля в растворе ($\alpha \to \infty$). Аналогичное явление наблюдали И. Е. Ампилогов и А. Н. Харин в опытах с уксусной и масляной кислотами.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты динамических опытов анализировались на основе теории А. Н. Тихонова А. А. Жуховицкого и Я. Л. Забежинского и некоторых уравнений из работ О. М. Тодеса и Я. М. Биксона [11, 12]. Кинетические коэффициенты вычислялись из динамических и кинетических опытов.

Из динамических опытов — по отдельным выходным кривым с использованием уравнения*, приведенного в работе [11].

$$\beta = \frac{\Gamma}{\tau} \frac{2 + bc_0}{bc_0} \ln \frac{c_0 - c_i}{c_i}, \qquad (3)$$

где τ — время между появлением на выходе концентраций, равных c_i и $c_0 - c_i$; $\Gamma = a_0/c_0$ — коэффициент адсорбции (a_0 — насыщение, равновесное с c_0); b — константа уравнения изотермы.

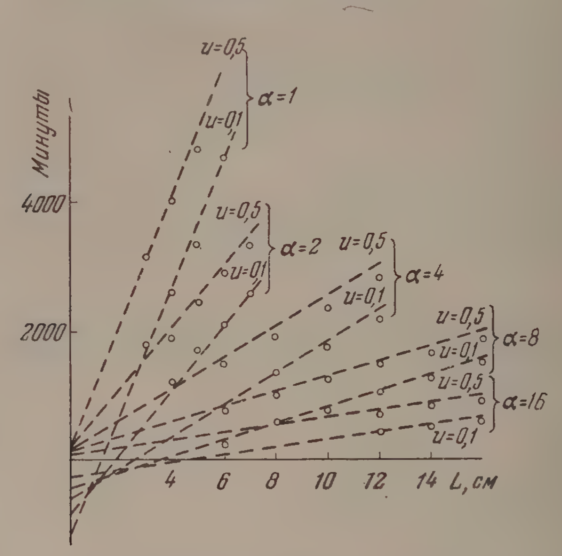


Рис. 4. Время работы слоев угля № 8 (0,15 *см*) для $u = 0{,}1$ и 0,5 ($c_0 = 3$ *мг-экв/л* в 0,03 N в одном растворе KJ)

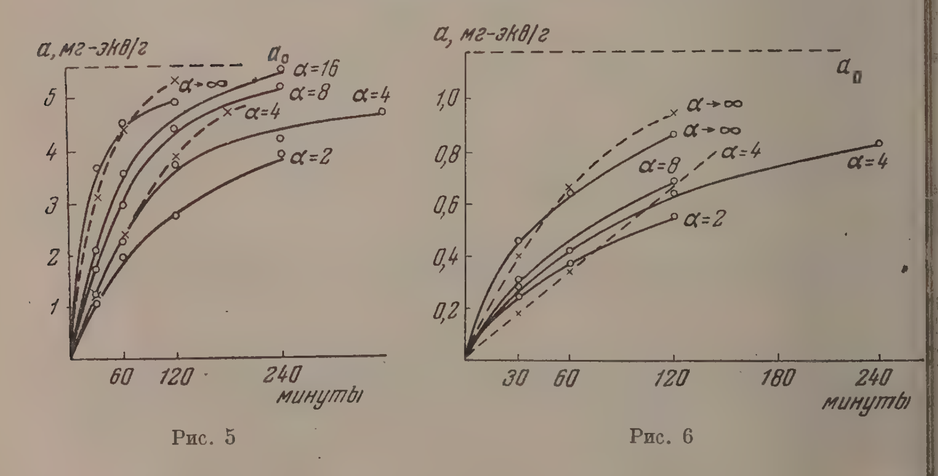


Рис. 5 Рис. 6

Рис. 5. Кинетика адсорбции иода на угле № 10 (0,15 *см*) из водных 0,03 N растворов KJ; $c_0 = 3$ *мг-экв/л* J_2 в 0,03 NKJ

Рис. 6. Кинетика адсорбции иода на угле № 10 (0,15 *см*) из спиртовых растворов $c_0 = 3$ *мг-экв/л* J_2 в C_2H_5OH

* При этом учитывалось, что вычисление β по уравнению (3) требует параллельности переноса фронта.

Это уравнение легко может быть выведено из асимптотического уравнения работы [7]:

$$\theta = \frac{\Gamma}{\alpha} L - \frac{\Gamma}{\beta}\left[\frac{1}{p}\ln\left(\frac{c_0}{c} - 1\right) + \ln\frac{c_0}{c} - 1\right], \qquad (4)$$

θ — время работы слоя угля до концентрации на выходе c; $p = c_0/y_1$ (y_1 — константа уравнения изотермы).

Зная величины кинетических коэффициентов, мы рассчитывали теоретические кривые распределения (рис. 4) при помощи безразмерных графиков теории А. А. Жуховицкого, времена защитного действия (рис. 5) и выходные кривые (рис. 3) по уравнению (4). Как видно из сопоставления сплошных (опытных) и пунктирных (теоретических) линий, характер отступлений от требований теории тот же, что и при адсорбции других растворенных веществ в ранее выполненных работах нашего коллектива [1—4]

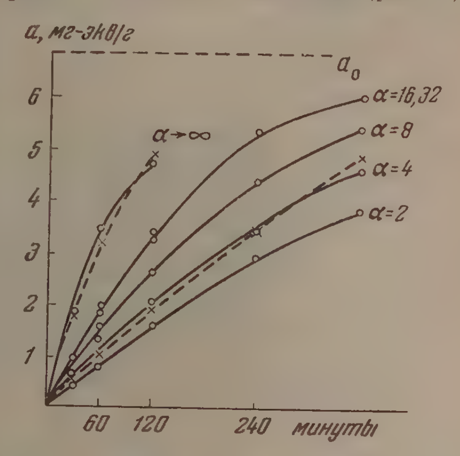


Рис. 7. Кинетика адсорбции иода на угле № 8 (0,15 *см*) из водных 0,03 *N* растворов KJ; $c_0 = 3$ *мг-экв/л* J_2 в 0,03 *N* KJ

Мы рассчитывали выходные кривые и по уравнению, приведенному О. М. Тодесом и Я. М. Биксоном, полагая x равным длине слоя угля:

$$\frac{\varphi}{(1-\varphi)^{1-q_0}} = e^{-\frac{\beta}{u}(q_0+\varepsilon)(x-vt)} \qquad (5)$$

($\varphi = c/c_0$; $q_0 = a_0/a_\infty$; $\varepsilon = c/a_\infty$; u — скорость движение жидкости; v — скорость продвижения фронта). Волны, рассчитанные по уравнению (5), как это делалось нами в работе [10], по форме совпадали с рассчитанными по уравнению (4), но всегда проходили раньше, и времена отличались на величину Γ/β. Это объясняется тем, что в уравнении (5) не учтена константа интегрирования, а в уравнении (4) — учтена.

Если переписать уравнение (5) в тех же обозначениях, как в (4), то получится уравнение:

$$\theta = \frac{\Gamma}{\alpha} L - \frac{\Gamma}{\beta}\left[\frac{1}{p}\ln\left(\frac{c_0}{c} - 1\right) + \ln\frac{c_0}{c}\right]. \qquad (6)$$

Из сопоставления уравнений (4) и (6) видно, что времена θ, рассчитанные по уравнению (4) для определенной концентрации на выходе, будут больше на величину Γ/β по сравнению с рассчитанными по (5) или, что то же самое, по уравнению (6) (см. пунктирные кривые на рис. 2).

Для сравнения кинетические коэффициенты рассчитывались и непосредственно из результатов кинетических опытов по уравнению кинетики (1), взятому в интегральной форме для случая изотерм Лэнгмюра в виде уравнения (см. [10]):

$$\beta t = \frac{a}{c_0 + y_1} + \frac{y_1 z}{(c_0 + y_1)^2}\ln\frac{c_0 z}{c_0 z - a(c_0 + y_1)}, \qquad (7)$$

a — количество адсорбированного вещества ко времени t; y_1 и z — константы уравнения изотермы. Все величины в правой части этого уравнения должны быть выражены в одинаковых единицах (в *мг-экв/см*^{3}).

Прежде всего мы выяснили вопрос о постоянстве β во времени. В табл. (столбцы 2, 5, 8) для иллюстрации приведены β, полученные для различных точек трех кинетических кривых с углем № 8 ($d = 0{,}15$ *см*) при концентрации иода 3 *мг-экв/л*.

Кинетические коэффициенты адсорбции иода, подобно β уксусной и масляной кислот [4], оказались для данной кривой кинетики уменьшающимися во времени, особенно сильно при адсорбции J_2 из раствора в этиловом спирте. При адсорбции J_2 из водных растворов, и особенно при больших добавках KJ (0,3—0,5 *г-экв/л*) оно выражено менее отчетливо.

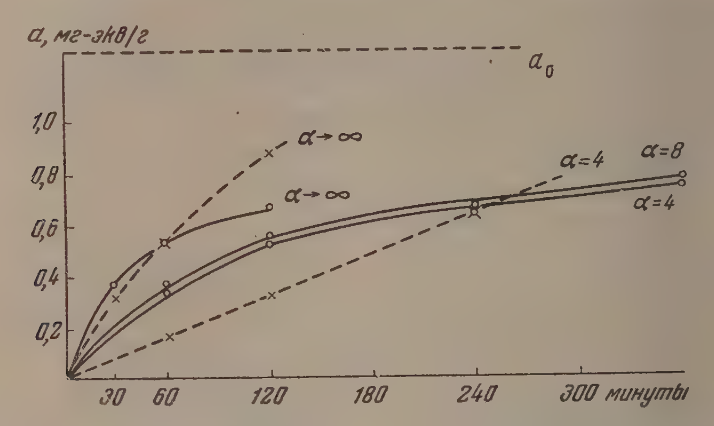


Рис. 8. Кинетика адсорбции иода на угле № 8 (0,15 *см*) из спиртовых растворов; $c_0 = 3$ *мг-экв/л* J_2 в C_2H_5OH

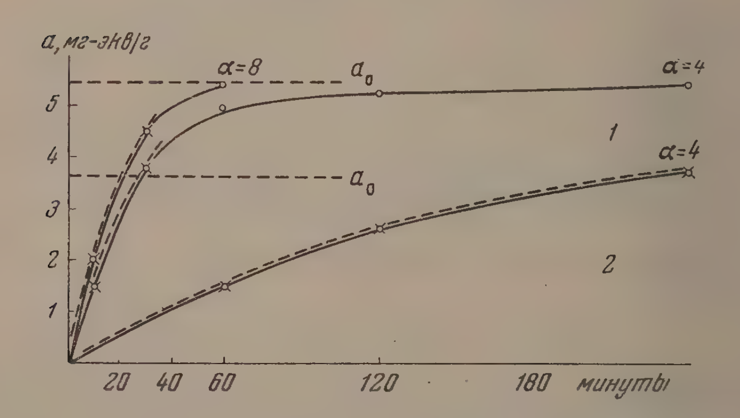


Рис. 9. Кинетика асдорбции иода на угле № 8 (0,15 *см*) из водных растворов 0,5 *N* KJ; *1* — $c_0 = 23$ *мг-экв/л* J_2 в 0,5 *N* KJ; *2* — $c_0 = 3$ *мг-экв/л* J_2 в 0,5 *N* KJ.

Вычислялись усредненные кинетические коэффициенты по точкам половинного насыщения $\beta_{0,5}$ как это делалось И. Е. Ампилоговым и А. Н. Хариным [4]. Они оказались довольно близкими к кинетическим коэффициентам, найденным из динамических опытов (табл. 7).

Зависимость скорости сорбции от скорости потока (табл. 7, рис. 6—9) указывает на значительную роль внешней передачи.

Однако с точки зрения представлений о лимитирующей роли только внешней передачи непонятны следующие факты.

Увеличение кинетических коэффициентов адсорбции иода с увеличением концентрации KJ и с уменьшением концентрации иода. Такая зависимость от концентрации сорбата была ранее замечена и в опытах с масляной кислотой [4].

Таблица 6

Изменение β (при $\alpha = 4$ *см/мин*) β″ и *D* во времени

…еда	0,5*N* KJ в воде	0,3*N* KJ в воде		0,03*N* KJ в воде			C_2H_5OH		
…, мин.	β, мин.$^{-1}$	$D \cdot 10^6$, $\frac{см^2}{сек}$	β″ мин.$^{-1}$	β, мин.$^{-1}$	$D \cdot 10^6$, $\frac{см^2}{сек}$	β″, мин.$^{-1}$	β, мин.$^{-1}$	$D \cdot 10^6$, $\frac{см^2}{сек}$	β″, мин.$^{-1}$
30	3,92	0,24	13,10	3,11	0,10	10,40	1,10	0,11	2,11
60	3,92	0,23	12,58	3,05	0,11	11,39	0,87	0,09	1,68
120	3,83	0,28	15,29	2,46	0,09	9,31	0,66	0,06	1,15
240				2,25			0,42		
360				2,13			0,34		

Резкое снижение значений кинетических коэффициентов (в ~ 6—10 …з) при замене растворителя: воды на этиловый спирт*. При этом, порядок …ачений β при адсорбции иода из раствора в этиловом спирте соответствует …рядку значений β при адсорбции уксусной кислоты из водного раствора.

Эти факты, нам кажется, могут быть объяснены с учетом того, что в …нетике адсорбции J_2 значительное влияние принадлежит внутреннему …реносу. Чтобы оценить значения кинетических коэффициентов внутренне… транспорта β″** были использованы результаты опытов с быстрым переме…нием свободных зерен угля в большом объеме раствора ($\alpha \to \infty$).

По приближенному уравнению внутридиффузионной кинетики [13, 14]

$$a = a_0\left(1 - e^{-\frac{\pi^2 Dt}{R^2}}\right) \tag{8}$$

рассчитывали эффективные коэффициенты внутренней диффузии (табл. 6 и 8), а затем, зная $\Gamma = a_0/c_0$, вычисляли кинетические ко…фициенты внутреннего переноса) (β″) из уравнения:

$$\beta'' = \frac{\pi^2 D\Gamma}{R^2}. \tag{9}$$

…ереходом от водной среды с небольшими добавками KJ (0,03 *г-экв/л*) …пиртовой сильно уменьшается скорость вытеснения молекул раствори…я молекулами J_2 (*D* уменьшается в $\sim 1{,}5$—2*** раза, и адсорбируемость …уменьшается в ~ 4—5 раз).

В результате этого резко уменьшается кинетический коэффициент …треннего переноса. Одновременно при такой замене растворителя …льно уменьшаются и значения эффективных кинетических коэффициен…. Аналогичная взаимосвязь обнаруживается и при адсорбции иода из …дных растворов с различными концентрациями KJ и J_2.

Добавки KJ к водным растворам J_2, повидимому, в значительной степе… снижают энергию активации при адсорбции J_2 и обусловливают увеличе… скорости перемещения молекул иода по стенкам пор угля. С ростом …центрации KJ (от 0,03 до 0,3 *г-экв/л*) $D_{ср}$ увеличивается (в $\sim 2{,}5$ раза), Г уменьшается (в $\sim 1{,}5$—2 раза). Так как $\beta'' \sim D\Gamma$, то в результате не…лько увеличиваются β″ и β. С уменьшением концентрации J_2 (от 3 до … *мг-экв/л* в 0,03 *N* KJ) Г увеличивается в несколько большее число раз …~ 6 раз), чем уменьшается $D_{ср}$ (в $\sim 3{,}8$ раза). В результате этого …сколько увеличивается β″ и β.

---

* Необходимо учесть, что коэффициенты диффузии иода в водных растворах …3—0,5 *N* KJ и в растворах этилового спирта при одной и той же сходной концент…ии J_2 имеют очень близкие значения.

** В обозначениях О. М. Тодеса и Я. М. Биксона [11, 12].

*** На угле № 8 различие эффективных коэффициентов внутренней диффузии вы…жено менее отчетливо.

Таблица 7

Значения кинетических коэффициентов β в мин.$^{-1}$

α, см/мин	Среда	c_0 (J_2), мг-экв/л	Из динамических опытов						Из кинетических опытов					
			Уголь											
			№ 8	№ 8′	№ 10		КАД		№ 8	№ 8′	№ 10		КАД	
			Средний диаметр зерен *d*, см											
			0,15	0,275	0,15	0,25	0,15	0,25	0,15	0,275	0,15	0,25	0,15	0,25
			Из выходных кривых по уравнению (3)						По точкам половинного насыщения по уравнению (6)					
1	0,03N KJ в воде	3	1,63*	—	—	—	—	—	—	—	—	--	—	--
2	То же	3	2,97*	--	—	—	—	—	1,83	—	1,69	—	—	—
4	» »	3	3,23*	1,07	2,34	1,45	3,36	1,33	2,25	0,75	2,54	1,50	2,92	1,12
8	» »	3	4,90*	1,34	3,03	1,73	3,63	1,98	3,10	1,29	3,83	1,68	3,39	1,38
16	» »	3	7,12*	—	—	—	—	—	4,24	1,68	---		—	—
32	» »	3	—	—	—	—	—	—	4,24	1,68	.		—	—
4	» »	1	—*	--	—	—	--	—	2,90	—	--	—	--	—
4	» »	0,2	—	--	—	—	--	—	--	—	--	—	4,20	1,96
8	» »	0,2	—	--	—	—	.	—	--	—	--	.	4,54	2,62
16	» »	0,2	—	—	—	—	—	—	—	—	-	—	5,85	—
4	0,5N KJ в воде	3	4,46	—	3,92	2,36	4,42	2,33	3,86	—	4,17	1,76	--	--
8	То же	3	6,24	—	7,58	2,90	6,15	3,24	—	—	4,93	2,03	--	—
4	» »	23	2,24	0,70	1,60	1,15	1,50	1,30	2,65	--	2,03	—	--	--
8	» »	23	2,73	—	—	—	—	—	3,20	—	--	—	—	--
2	C_2H_5OH	3	—	--	—	0,09	—	—	—	—	0,33	—	—	—
4	C_2H_5OH	3	0,31	--	0,21	0,12	—	—	0,43	—	0,41	0,22	0,29	0,17
8	C_2H_5OH	3	0,38	--	0,33	—	—	—	0,46	—	0,45	0,28	0,37	0,26

Примечание. При условиях, отмеченных звездочками, находились усредненные значения β для серий опытов с разными *L* из безраз-

Таблица 8

Сопряженность изменений $D\Gamma$, β'' и β

Уголь	d, *см*	C_0 (J_2), *мг-экв*/λ	Среда	$D \cdot 10^6$, *см³/сек*	$\Gamma = \frac{a_0}{C_0}$	$Di = D\Gamma \cdot 10^4$ *см³/сек*	β'', мин.$^{-1}$	β, мин.$^{-1}$ при $\alpha=4$ *см/мин*	β, мин.$^{-1}$ при $\alpha=8$ *см/мин*
№ 8	0,15	3	0,03*N*KJ в воде	0,10	986	0,99	10,40	2,25	3,10
№ 8	0,15	3	(0,3) 0,5*N* KJ в воде	(0,25)	(519)	(1,30)	(13,70)	4,46*	6,24*
№ 8	0,15	3	C_2H_5OH	0,09	183	0,16	1,68	0,43	0,46
№ 10	0,15	3	0,03*N*KJ в воде	0,25	400	1,00	10,50	2,54	3,83
№ 10	0,15	3	C_2H_5OH	0,13	85	0,11	1,16	0,41	0,45
АД	0,15	3	0,03*N*KJ в воде	0,15	619	0,98	9,78	2,92	3,39
АД	0,15	3	C_2H_5OH	0,09	148	0,13	1,37	0,29	0,37
При адсорбции уксусной кислоты из водного раствора									
№ 7	0,15	7	Вода	0,42	21,5	0,09	0,95	0,67	

* Из динамических опытов.

Симбатность в изменении β'' и β указывает на то, что порядок эффек-ивных кинетических коэффициентов (β) при одинаковых условиях внеш-ей передачи определяется значениями кинетических коэффициентов вну-реннего переноса.

В табл. 6 для примера приведены эффективные коэффициенты внутрен-ей диффузии (D) и кинетические коэффициенты внутреннего переноса (β''), рассчитанные для различных точек трех кривых при внутридиффузион-ом режиме. Как видно, β'', подобно β, не имеет постоянных значений для анной кривой, а уменьшается во времени при адсорбции J_2 из 0,03 *N* KJ воде и, особенно, при адсорбции иода из раствора в этиловом спирте.

Ввиду непостоянства D и β во времени, теоретические кривые a (t) рис. 6—9), рассчитанные по уравнениям (7) и (8) (пунктирные линии), казались не совпадающими с опытными кривыми (сплошные линии). Это есоответствие оказалось наиболее резко выраженным в опытах со спирто-ыми растворами (рис. 6 и 8), тогда как в опытах с водными растворами, особенно при больших добавках KJ (0,3—0,5 *г-экв/л*), теоретические кри-ые гораздо лучше описывают ход кинетики (рис. 5, 7 и 9).

Симбатность уменьшения во времени эффективных кинетических ко-ффициентов β и эффективных коэффициентов внутренней диффузии (а сле-овательно, β'') может быть объяснено, исходя из выражений, выведенных). М. Тодесом и Я. М. Биксоном для эффективных кинетических коэф-ициентов:

$$\beta = \frac{1}{\frac{1}{\beta''} + \frac{1}{\beta'}} \text{ (в кинетических опытах)}$$

$$\beta^* = \frac{1}{\frac{1}{\beta''} + \frac{1}{\beta'} + \frac{D^*}{u^2}} \text{ (в динамических опытах)}$$

)* — так называемый эффективный коэф щиент продольного переноса 15], β'' и β' — коэффициенты скорости внутреннего и внешнего переноса.

При сохранении одинаковых условий внешней передачи β', D и остаются постоянными, и эффективные кинетические коэффициенты буду зависеть только от β'', характеризующего скорость внутреннего переноса Так как β'' пропорционально $D\Gamma$, а это произведение для адсорбции иод из водных растворов (с 0,03 N KJ) оказывается на целый порядок больше, че при адсорбции иода из этилового спирта (или уксусной кислоты из воды то эффективные кинетические коэффициенты β при адсорбции иода из вод ных растворов (с KJ) оказываются также почти на целый порядок большими С изменением скорости потока внешняя передача накладывает свое влия ние на величину β (β^*). Оно выражено сильнее при больших скоростях вну треннего переноса (при значительных концентрациях KJ, 0,3—0,5 *мол/л*). Наоборот, при медленном внутреннем переносе влияние скорост потока, а значит, и скорости внешнего переноса, выражено слабо (напри мер, при адсорбции иода из спиртовых растворов рис. 6, 8). С этой ж точки зрения, объясняются и уменьшения β во времени при постоянств условий опыта. В длительных кинетических и динамических опытах долж на устанавливаться стационарность внешней передачи (постоянство β' и D^* Поэтому в таких опытах уменьшение β(β^*) во времени, очевидно, обуслов ливается отсутствием стационарности внутридиффузионного режима, чем говорит уменьшение D во времени, а в связи с ним уменьшение β'' и (или β^*).

В заключение мы выражаем благодарность А. А. Жуховицком за внимание к работе и полезные советы.

ВЫВОДЫ

1. В работе получены доказательства того, что скорость адсорбции иод из потока растворов на зернах угля зависит как от скорости внешнег переноса, так и внутреннего.

2. Пользуясь эффективными опытными значениями кинетических коэф фициентов, можно удовлетворительно ориентироваться в ходе динамик адсорбции иода на основе теории А. Н. Тихонова, А. А. Жуховицког и Я. Л. Забежинского, несмотря на то, что она развита для случая лимити рующего влияния внешней передачи.

3. Характер отступлений от этой теории (в разных условиях, выражен ный в различной степени) остается таким же, как и при адсорбции органи ческих веществ, изученных ранее [1—4]. Получены доказательства, чт наблюдающееся во многих случаях уменьшение кинетических коэффициен тов во времени связано с замедлением внутреннего переноса вещества в зер нах угля, в чем находит себе подтверждение ранее высказывавшееся мнени по этому вопросу [1—4]. Наибольшие отступления от теории обнаружи ваются при адсорбции иода из спиртовых растворов, так как спирт сильн тормозит адсорбцию иода, и это тормозящее влияние все растет по мер насыщения зерен угля иодом (рис. 6 и 8).

4. В тех случаях, когда замедление скорости внутреннего переноса в времени мало, наблюдается большее постоянство эффективных кинети ческих коэффициентов. (Например, при адсорбции иода из водных растворо со значительными добавками KJ.) В этих случаях кинетика и динамик адсорбции протекают в наилучшем соответствии с уравнениями теори [5—7] (рис. 9).

5. Усредненные эффективные кинетические коэффициенты адсорбци J_2(β) из водных растворов (с KJ) при сравнимых условиях опытов оказалис в 5—10 раз больше кинетических коэффициентов адсорбции иода из этил вого спирта (и уксусной кислоты из воды). Это объясняется очень бол шой скоростью внутреннего переноса иода (β'') в зерна угля при адсорбци его из водных растворов (с KJ). Скорость внутреннего переноса (β'') пропор циональна произведению коэффициента внутренней диффузии на коэф фициент адсорбции ($D\Gamma$), а это произведение для адсорбции иода из вод

ных растворов (с KJ) на целый порядок (и больше) превышает $D\Gamma$ при адсорбции иода из этилового спирта (и уксусной кислоты из воды).

6. Сложность условий адсорбции иода на углях из водных растворов в присутствии KJ и из спиртовых растворов ставит на очередь вопрос о детальном выяснении влияния отдельных компонентов смесей на адсорбцию растворенных веществ.

Таганрогский радиотехнический институт

Поступила 12. IX. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Харин и П. Н. Протасов, Журн. физ. химии, 22, 1219, 1948.
2. А. Н. Харин и Л. М. Войтко, Журн. прикл. химии, 22, 835, 1191, 1237, 1949, 24, 510, 1951; 25, 362, 1952.
3. П. Н. Протасов, А. Н. Харин, Л. М. Войтко, Т. Г. Боголюбова, Л. Г. Свинцова, Журн. физ. химии, 24, 182, 1950.
4. И. Е. Ампилогов и А. Н. Харин, Журн. физ. химии, 25, 1479, 1951.
5. А. А. Жуховицкий, Я. Л. Забежинский и А. Н. Тихонов Журн. физ. химии, 19, 253, 1945.
6. А. Н. Тихонов, А. А. Жуховицкий и Я. Л. Забежинский, Журн. физ. химии, 20, 1113, 1946.
7. Я. Л. Забежинский, А. А. Жуховицкий и А. Н. Тихонов, Журн. физ. химии, 23, 192, 1949.
8. Б. П. Денисович. Иод и его производство, ГОНТИ НКТП, 1938.
9. А. Н. Алексеева, Диссертация. Технол. ин-тут им. Ленсовета. Л., 1944.
10. Л. Г. Свинцова, Диссертация, Физ.-хим. ин-тут им. Карпова. М., 1953.
11. О. М. Тодес и Я. М. Биксон, ДАН, 75, 727, 1950.
12. Я. М. Биксон, Журн. физ. химии, 27, 1530, 1953.
13. А. В. Лыков, Кинетика и динамика процессов сушки и увлажнения, Гизлегпром, 1938.
14. E. Wicke, Koll. Zs., 86, 167, 295, 1939.
15. Л. В. Радушкевич, ДАН, 57, 471, 1947.

ТОРМОЖЕНИЕ ТАНГЕНЦИАЛЬНЫХ ДВИЖЕНИЙ ПОВЕРХНОСТИ КАПЛИ РТУТИ ЗАРЯДАМИ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ И ФОРМА ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЙ КРИВОЙ

Т. А. Крюкова

Подавляющее большинство явлений, усложняющих применение капельного ртутного электрода и приводящих к ошибкам в истолковании полученных результатов, связано с возникновением так называемых полярографических максимумов на кривой сила тока — потенциал. Появление максимумов на этих кривых может быть вызвано различными причинами, но чаще всего — тангенциальными движениями поверхности капли ртути.

Причины, вызывающие тангенциальные движения поверхности ртути, неоднократно рассматривались в литературе [1]. Было установлено, что одной из причин тангенциальных движений поверхности является неравномерная поляризация капли в результате протекания какого-либо электрохимического процесса (максимумы 1-го рода). Другой причиной движения поверхности, специфической для капельного электрода, является вытекание ртути из капилляра (максимумы 2-го рода).

Струя ртути, текущая с некоторой скоростью по капилляру, втекает в каплю, образующуюся на конце этого капилляра и отрывающуюся через определенный промежуток времени. Струя ртути создает вихревые движения в капле, которые при малой скорости течения ртути в капилляре практически полностью затухают внутри капли, а при достаточно большой — приводят к движению поверхности тем более сильному, чем выше скорость течения ртути.

Движение направлено снизу вверх при всех потенциалах полярографической кривой и не зависит от электрохимического процесса на электроде. На первый взгляд может показаться, что оно не зависит и от потенциала (как полагал, например, Антвейлер [2]). Однако скорость движения не зависела бы от потенциала только в том случае, если бы пограничное натяжение не зависело от скорости движения. Последнее было бы возможно, если бы на поверхности раздела не было ни электрических зарядов ($\varepsilon = 0$), ни адсорбированных молекул ($\Gamma = 0$). При наличии тех или других скорость движения должна изменяться потенциалом. В самом деле, когда поверхность ртути находится в движении, то в одних точках происходит растяжение поверхности, а в других — сжатие. Если на поверхности имеются адсорбированные ионы или молекулы, то растяжение и сжатие поверхности приводят к перераспределению поверхностной концентрации адсорбированных веществ и, следовательно, к изменению пограничного натяжения. Последнее будет возрастать при уменьшении поверхностной концентрации и уменьшаться при ее возрастании. Изменение поверхностного натяжения приводит к возникновению сил, затрудняющих движение, и оно происходит с меньшей скоростью, чем в случае поверхности, свободной от ионов или адсорбированных молекул. Поскольку адсорбция ионов и молекул зависит от потенциала, постольку от него зависит и скорость движения.

При рассмотрении зависимости скорости движения от потенциала следует принять во внимание, что наряду с переносом частиц движущейся поверхностью, приводящим к нарушению равномерного распределения частиц по поверхности и к изменению поверхностного натяжения, всегда существуют процессы, ведущие к выравниванию этих нарушений. Пере-

нос ионов внешней обкладки двойного электрического слоя, например, приводит к возникновению электрического поля. Одновременно происходит выравнивание поля объемными токами через раствор. Величина торможения в конечном итоге будет зависеть от того, насколько быстро возникает электрическое поле (т. е. от скорости движения поверхности и заряда поверхности), и от того, насколько быстро происходит выравнивание этого поля объемными токами через раствор (т. е. от электропроводности раствора). При этом возможны два предельных случая:

1. Электропроводность раствора велика и выравнивание разности потенциалов через раствор происходит настолько быстро, что конвективный ток вдоль поверхности компенсируется объемными токами через близлежащие слои раствора. Движение поверхности происходит беспрепятственно, так как нет торможения электрическим полем, которое практически не успевает возникнуть.

2. Электропроводность раствора мала; выравнивание потенциала не успевает происходить и ионы накапливаются в определенных частях поверхности, пока возникающее электрическое поле не затормозит полностью движения.

Из теории движения металлических частиц в электрическом поле, развитой А. Н. Фрумкиным и В. Г. Левичем [3], известно, что скорость движения капли ртути в электрическом поле пропорциональна напряжению поля E, заряду поверхности ε, радиусу капли a и обратно пропорциональна некоторой линейной функции от вязкостей раствора μ и ртути μ'.

Если учесть торможение зарядами поверхности двойного электрического слоя, то количественное выражение для скорости движения капли в электрическом поле вместо

$$U = \frac{\varepsilon a E}{2\mu + 3\mu'} \tag{1}$$

приобретает вид

$$U = \frac{\varepsilon a E}{2\mu + 3\mu' + (\varepsilon^2 / \varkappa)}, \tag{2}$$

где $\varkappa$ — электропроводность раствора.

Из выражения (2) видно, что заряд поверхности одновременно участвует в возбуждении движения поверхности и в его торможении.

Движение поверхности капли, движущейся в поле силы тяжести, так же как и движение поверхности капли, вызванное вытеканием ртути из капилляра, не зависит от заряда поверхности в той части, которая относится к возбуждению движения, и зависит от той, которая связана с торможением. Сравнивая скорости движения поверхности капли движущейся в электрическом поле и равной

$$v_t = \frac{3}{2}\,\frac{\varepsilon a E}{2\mu + 3\mu' + (\varepsilon^2 / \varkappa)}, \tag{3}$$

со скоростью движения падающей капли

$$v_t = \frac{(d' - d)\, g a^2}{2\mu + 3\mu' + (\varepsilon^2 / \varkappa)} \tag{4}$$

(d' и d — плотности ртути и раствора и g — ускорение силы тяжести), можно видеть, что в последнем случае увеличение поверхностной плотности заряда приводит не к увеличению, а только к гашению движения.

В литературе до сих пор остался слабо освещенным вопрос о торможении тангенциальных движений поверхности ртутной капли как в случае максимумов 1-го рода, так и 2-го рода, и неясным остался вопрос о роли торможения движений в изменении формы полярографической волны и потенциала, при котором наблюдается вершина максимума. Только

в одной из наших работ [4] такое «электрическое торможение» как оно было названо, входило как небольшая поправка к торможению, вызванному адсорбированными молекулами. При этом специально создавались такие условия, чтобы поправка была наивозможно малой и торможение зарядами поверхности существенно не сказывалось на форме поляризационной кривой. При использовании капельного ртутного электрода часто могут иметь место условия, при которых электрическое торможение становится большим, и форма кривой сильно меняется под его влиянием.

Электрическое торможение удобно исследовать в случае максимумов 2-го рода и затруднительно — в случае максимумов 1-го рода, полученных в условиях обычного полярографического анализа из-за сложности геометрических условий, при которых большое значение имеет направление подачи деполяризатора к различным участкам поверхности капли. Однако движения по поверхности капли можно и в последнем случае вызывать способом, не зависящим от электрохимического процесса на электроде, например наложением внешнего электрического поля, как это было сделано нами в одной из предыдущих работ [5], и производить исследование торможения зарядами поверхности в случае обоих видов максимумов.

АППАРАТУРА И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Измерение скорости тангенциального движения поверхности капли производилось нами по сравнению величин нормального диффузионного тока, наблюдаемого в отсутствие тангенциальных движений поверхности при наличии только радиального движения, обусловленного ростом капли, и диффузионного тока, увеличенного тангенциальными движениями поверхности. Для этих измерений использовалась аппаратура, уже описанная в предыдущих работах [4—6], и определялось f-отношение скорости подторможенного движения $\overline{v_t}$ к v_{t_0}, наибольшей скорости движения без торможения при помощи рассмотренного нами ранее приближенного выражения:

$$f = \frac{v_t}{v_{t_0}} = \frac{i'^2 - i_\partial^2}{i^2 - i_\partial^2} = \frac{2\mu + 3\mu'}{2\mu + 3\mu' + (\varepsilon^2 / \varkappa)}. \quad (5)$$

Здесь i — максимальный ток, соответствующий скорости v_{t_0}, i' — ток, соответствующий скорости v_t и i_∂ — нормальный предельный ток диффузии.

Заряды поверхности, необходимые для расчета f по этой формуле, вычислялись из электрокапиллярных кривых, полученных нами, а также из величин емкости, измеренных Т. И. Борисовой и М. А. Проскурниным [7], М. А. Ворсиной и А. Н. Фрумкиным [8] и В. И. Мелик-Гайказяном [9]. Величины вязкостей и электропроводностей взяты из таблиц. В качестве процесса, служащего «индикатором движений», был взят, как и раньше, процесс восстановления ионов ртути, вводившихся в раствор в малой концентрации.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

На рис. 1 сверху приведены значения f, вычисленные из заряда поверхности, электропроводности и вязкости в зависимости от потенциала для растворов хлористого калия различной концентрации. Из приведенных данных видно, что в случае движений поверхности, вызванных вытеканием ртути из капилляра (максимум 2-го рода), скорость движения имеет наибольшую величину при потенциале нулевого заряда. При всех других потенциалах скорость движения уменьшается с потенциалом тем более быстро, чем разбавленнее раствор.

Для опытной проверки изменения f с потенциалом применялись 3 и 1 N растворы $KCl + 3\cdot 10^{-4} N\ HgCl_2$ и устанавливался такой режим работы ка-

пилляра, при котором вытекание ртути обусловливало увеличение нормального диффузионного тока в 3,5 раза. Поляризационные кривые исправлялись на ток заряжения.

В табл. 1 приведены для сравнения величины f, вычисленные по формуле (5) и найденные из величин токов, полученных экспериментально, а на рис. 2 изображены кривые f—φ для 1 и 3 N хлористого калия. Из рис. 2 видно, что торможение зарядами поверхности при больших зарядах несколько больше вычисленного по формуле (5).

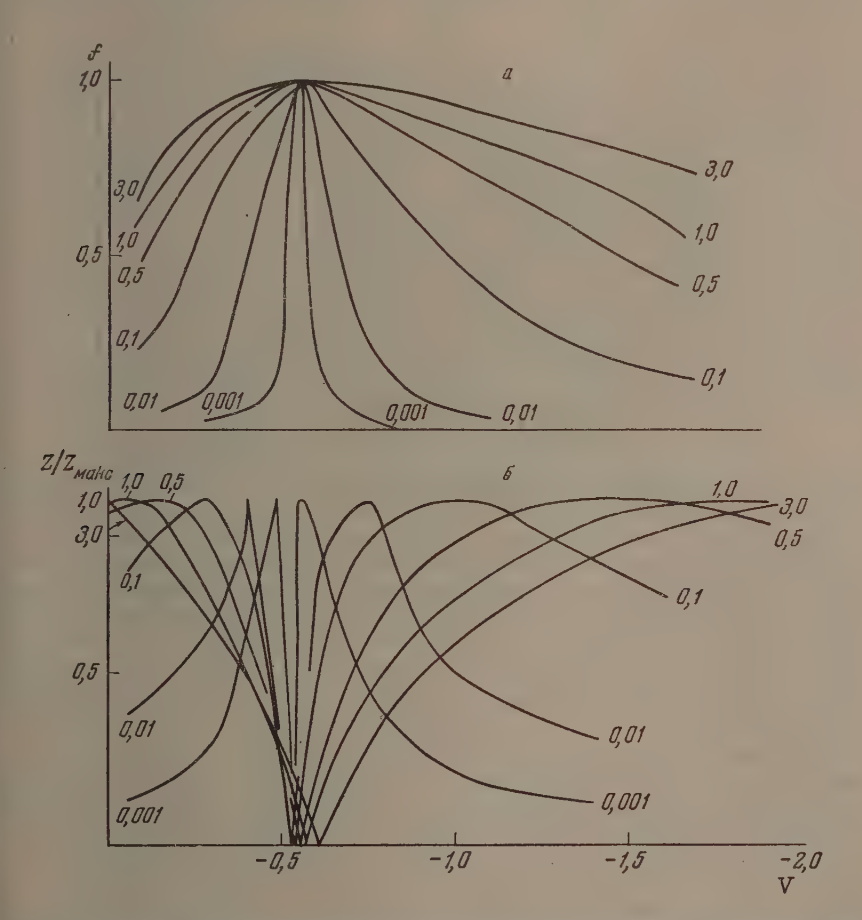


Рис 1. Изменение относительной скорости движения поверхности капли ртути с потенциалом (против нормального каломельного электрода): *а* — движение поверхности вызвано вытеканием ртути из капилляра, *б* — наложенным постоянным электрическим полем

В растворах с большой электропроводностью торможение зарядами поверхности невелико, падение тока вследствие торможения мало и поэтому форма полярографической волны, полученной в условиях интенсивного размешивания раствора тангенциальными движениями поверхности, мало отличается по форме от волны нормального диффузионного тока и сильно отличается только по высоте. Следует отметить, что волна, получаемая непосредственно при полярографических измерениях (не исправленная на ток заряжения), по форме еще больше похожа на волну нормального диффузионного тока (рис. 3). По внешнему виду полярограммы

Таблица 1

Изменения f с потенциалом, вычисленные по формуле (5) и найденные из экспериментальных поляризационных кривых

φ	i'	i_∂	$\varepsilon\cdot10^6$	f	$\frac{i'^2-i_\partial^2}{i^2-i_\partial^2}$	φ	i'	i_∂	$\varepsilon\cdot10^6$	f	$\frac{i'^2-i_\partial^2}{i^2-i_\partial^2}$
$3N$ KCl+3·10⁻⁴N $HgCl_2$						$1N$ KCl+3·10⁻⁴N $HgCl_2$					
—0,1	11,21	3,36	28,0	0,69	0,65	—0,1	11,25	3,68	22,0	0,61	0,56
—0,2	12,73	3,38	17,0	0,86	0,80	—0,2	12,20	3,80	15,0	0,77	0,70
—0,3	13,46	3,95	12,5	0,92	0,90	—0,3	13,72	3,95	10,5	0,88	0,89
—0,4	14,08	3,96	9,0	0,96	0,98	—0,4	14,33	4,00	6,5	0,95	0,98
—0,5	14,13	4,00	4,5	0,99	0,99	—0,5	14,41	4,00	3,0	0,99	0,99
—0,6	14,15	4,00	0,0	1,00	1,00	—0,6	14,25	4,00	—1,5	0,99	0,97
—0,7	14,13	4,00	—3,5	0,99	0,99	—0,7	14,11	4,00	—4,8	0,96	0,95
—0,8	13,88	4,00	—6,5	0,98	0,96	—0,8	13,92	4,00	—7,8	0,94	0,92
—0,9	13,74	3,98	—9,1	0,96	0,94	—0,9	13,80	3,98	—9,1	0,90	0,90
—1,0	13,56	3,90	—11,3	0,93	0,92	—1,0	13,60	3,90	—10,9	0,86	0,88
—1,1	13,55	3,85	—13,4	0,91	0,91	—1,1	13,35	3,85	—12,5	0,84	0,84
—1,2	13,12	3,80	—15,2	0,88	0,87	—1,2	13,15	3,80	—14,0	0,79	0,82
—1,3	12,98	3,75	—17,1	0,86	0,84	—1,3	12,83	3,75	—15,8	0,76	0,78
—1,4	12,52	3,70	—18,7	0,83	0,78	—1,4	12,51	3,70	—17,6	0,71	0,74
—1,5	12,19	3,68	—20,3	0,81	0,74	—1,5	12,03	3,68	—19,2	0,67	0,68
—1,6	11,74	3,65	—22,2	0,78	0,68	—1,6	11,35	3,65	—21,0	0,63	0,60
—1,7	11,25	3,60	—24,2	0,75	0,62	—1,7	10,03	3,60	—25	0,55	0,48

поэтому не всегда можно обнаружить существование тока большего, чем нормальный диффузионный ток, выражаемый уравнением Ильковича. Известны случаи, когда к току, увеличенному движениями поверхности, применялось уравнение Ильковича [10] и это приводило, конечно, к получению неправильных величин концентрации, коэффициентов диффузии и т. д. Во всех этих случаях выводы об отсутствии максимумов делались по форме волны и не делалось проверки изменения тока с корнем квадратным из высоты столба ртути над капилляром. Как известно, зависимость i_∂ от $\sqrt{h}$ выражается прямой линией только в случае нормального диффузионного тока.

В растворах хлористого калия более разбавленных, чем 1 N, и содержащих ионы ртути в указанной выше концентрации, начинает играть роль максимум 1-го рода, обусловленный неравномерной поляризацией капли, и измерения торможения по току при потенциалах положительной ветви электрокапиллярной кривой перестают быть точными.

Сравнения опыта с теорией могут быть произведены, если изменить условия опыта, уменьшив концентрацию ионов ртути. Однако при этом становятся большими ошибки при измерениях тока, так как нормальный диффузионный ток делается сравнимым по величине с током заряжения. При потенциалах отрицательной ветви электрокапиллярной кривой измерения электрического торможения продолжают быть надежными и в более разбавленных растворах хлористого калия, так как максимумы 1-го рода на отрицательной ветви выражены слабее. На рис. 4 приведены i—φ кривые, полученные при восстановлении ионов кадмия. Площадка предельного тока кадмия начинается при потенциале, близком к потенциалу наибольшей скорости движения, и здесь волна кадмия имеет наибольшую высоту. При дальнейшей поляризации электрода ток падает вследствие торможения движений зарядами поверхности. В данном случае режим работы капилляра позволяет получить увеличение тока в три раза.

Из рисунка видно, что уже в 1 N растворе хлористого калия ток падает с потенциалом довольно значительно. В 0,1 N растворе падение тока на-

столько велико, что максимум 2-го рода становится похожим на максимум 1-го рода, для которого характерно расположение в узкой области потенциалов. Кривые, подобные приведенным на рис. 4, довольно часто встречаются в литературе [11], однако правильного объяснения они не имели.

Торможение зарядами поверхности играет большую роль и в случае максимумов 1-го рода. Роль зарядов в этом случае, как уже указывалось, двоякая: с зарядами связано как возникновение, так и торможение дви-

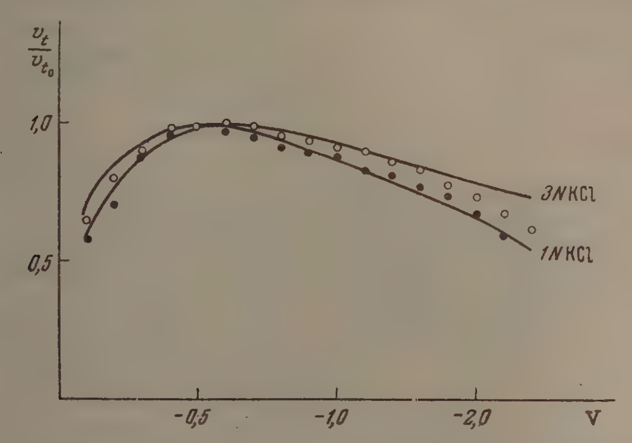


Рис. 2. Изменение f с потенциалом в растворах 1 и 3 N KCl. Кривые вычислены из заряда поверхности, электропроводности и вязкости раствора и ртути; точки — из полученных экспериментально величин диффузионных токов: нормального и увеличенного

жений. Для удобства рассмотрения А. Н. Фрумкин и В. Г. Левич [3] ввели понятие подвижности поверхности:

$$z = \frac{\varepsilon}{2\mu + 3\mu' + (\varepsilon^2/\varkappa)}, \tag{6}$$

которая достигает своего наибольшего значения

$$z_{\text{макс}} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\varkappa}{2\mu + 3\mu'}} \tag{7}$$

при определенной плотности зарядов $\varepsilon_{\text{макс}}$

$$\varepsilon_{\text{макс}} = \pm\sqrt{\varkappa(2\mu + 3\mu')} \tag{8}$$

как положительных, так и отрицательных.

На рис. 1 *а* приведено изменение вычисленных значений z с потенциалом в различных растворах хлористого калия. При одинаковой разности потенциалов ($\Delta\Phi$) вдоль капли ход кривой $i - \varphi$ определяется подвижностью поверхности.

В условиях обычного полярографического анализа величина $\Delta\Phi$ вдоль капли не остается постоянной при изменении поляризации. В одной из наших прежних работ [5] показано, что если возбуждение движений в случае максимума 1-го рода сделать независимым от процесса на электроде, например, наложив внешнее электрическое поле, то величина $\Delta\Phi$ остается приближенно постоянной и скорость движения и сила тока определяются подвижностью поверхности. На рис. 5 приведены полученные Т. И. Попо-

вой [12] кривые изменения тока максимума 1-го рода с потенциалом в случае отрицательных максимумов, получающихся, например, при восстановлении Cd^{2+} в присутствии 0,002 N KCl (кривая 1). На этом же рисунке приведены кривые подвижности поверхности для соответствующих 0,002 и 0,1 N растворов KCl. Из приведенных примеров видно, что результаты опытов удовлетворительно совпадают с выводами теории, если величина $\Delta\Phi$ остается постоянной. В условиях работы капельного электрода, обычно имеющих место в полярографическом анализе, вступают в действие другие факторы, изменяющие величину $\Delta\Phi$; на этих изменениях мы подробнее остановимся в следующем сообщении. Здесь мы рассмотрим только некоторые особенности максимумов 1-го рода, интересные для практической полярографии и тесно связанные с величиной подвижности поверхности.

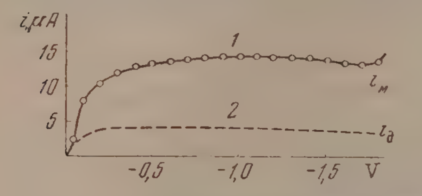


Рис. 3. 1—Полярографическая волна восстановления ионов ртути в присутствии 3N KCl при наличии интенсивных движений поверхности, вызванных вытеканием ртути. Кривая 2 изображает нормальный диффузионный ток при данном режиме работы капилляра. Кривые не исправлены на ток заряжения

В литературе по полярографии нередко можно встретить указание, что в концентрированных растворах посторонних электролитов максимумы 1-го рода не возникают. Однако максимумы 1-го рода могут иметь место и в концентрированных растворах постороннего электролита, если концентрация вещества, обусловливающего электрохимический процесс, в свою очередь, велика. Максимумы получаются обычной формы в виде пиков и располагаются в узкой области потенциалов, но максимальное значение

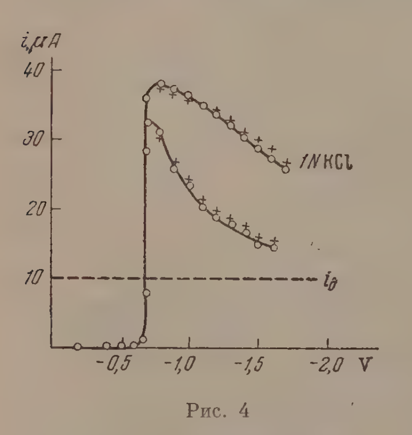


Рис. 4

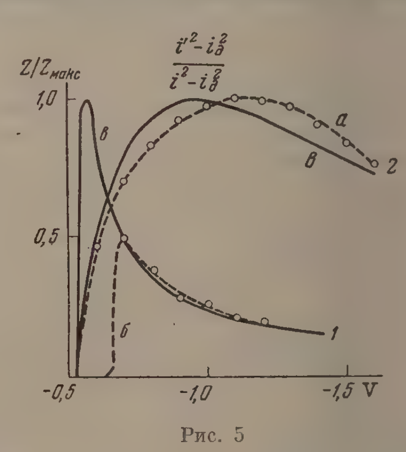


Рис. 5

Рис. 4. Полярографические кривые с максимумами 2-го рода, сходными по форме с максимумами 1-го рода: Cd^{2+} в 1,0 N KCl и в 0,1 NKCl. ○—экспериментально полученные значения; +— значения, вычисленные по торможению движения зарядами поверхности

Рис. 5. Изменение тока отрицательного максимума 1-го рода, полученного при наложении внешнего электрического поля в случае восстановления: *а*— кислорода и *б* — кадмия с потенциалом; *в* — изменения соответствующих вычисленных подвижностей поверхности с потенциалом. *1* — концентрация хлористого калия 0,002N и *2* — 0,1 N

тока (вершина максимума) наблюдается при потенциале, настолько удаленном от потенциала нулевого заряда, что появление максимума при таком потенциале, на первый взгляд, противоречит гидродинамической теории максимумов. Обычно при изложении основных положений этой теории

указывается, что движения поверхности прекращаются в той области потенциалов, в которой наличие $\Delta\Phi$ не ведет к существенной разности в пограничных натяжениях в различных частях капли. Отсюда вытекает, что уменьшение тока должно происходить вблизи потенциала нулевого заряда и вершина максимума должна быть поблизости от указанной точки. При изложении, однако, неправильно учитывалась роль подвижности поверхности, ее изменения с потенциалом и концентрацией постороннего электролита. В действительности наибольшая подвижность поверхности ($z_{\text{макс}}$) соответствует потенциалу тем более удаленному от потенциала нулевого заряда, чем концентрированнее раствор (рис. 1). При постоянной величине $\Delta\Phi$ падение тока начинается тотчас же, как только наступает уменьшение подвижности *.

Таблица 2

Потенциалы наибольшей подвижности поверхности и потенциалы положительных максимумов 1-го рода

Концентрация		$\varkappa$ Ω^{-1} *см*$^{-1}$	Потенциал $z_{\text{макс}}$	Потенциал максимума	Автор
реагирующего вещества	постороннего электролита				
$1{,}09 \cdot 10^{-3} Hg^{2+}$	0,001 *N* KCl	$1{,}27 \cdot 10^{-4}$	—0,50	—0,49	[12]
$1{,}0 \cdot 10^{-4} Hg^{2+}$	0,006 *N* KCl	$8{,}7 \cdot 10^{-4}$	—0,43	—0,42	[12]
$1{,}0 \cdot 10^{-4} Hg^{2+}$	0,012 *N* KCl	$1{,}4 \cdot 10^{-3}$	—0,41	—0,40	[12]
$10^{-3} O_2$	0,05 *N* KCl	$6{,}4 \cdot 10^{-3}$	—0,35	—0,39	[5]
$1{,}1 \cdot 10^{-3} Hg^{2+}$	0,10 *N* KCl	$1{,}3 \cdot 10^{-2}$	—0,32	—0,39	[5]
$1{,}1 \cdot 10^{-3} Hg^{2+}$	0,50 *N* KCl	$6{,}4 \cdot 10^{-2}$	—0,15	—0,23	[5]
$1{,}1 \cdot 10^{-3} Hg^{2+}$	1,0 *N* KCl	$8{,}8 \cdot 10^{-2}$	—0,1	—0,1	[5]
$5 \cdot 10^{-2} Cu^{2+}$	1,0 *N* H_2SO_4		—0,1	—0,1	[13]
$5 \cdot 10^{-2} S_2O_8^{2-}$	1,0 *N* H_2SO_4		—0,1	—0,1	[13]
$1{,}1 \cdot 10^{-3} Hg^{2+}$	2,0 *N* KCl	$1{,}6 \cdot 10^{-1}$	—0,08	—0,1	[12]
$2{,}5 \cdot 10^{-2} Ag^{+}$	6 *N* H_2SO_4	0,7	0,3	0,3	[13]

В табл. 2 нами приведены потенциалы вершин положительных максимумов 1-го рода, полученных в разных растворах, и потенциалы наибольшей подвижности в тех же растворах, вычисленные по формуле (7). Данные для очень концентрированных растворов являются, конечно, грубо приближенными, и мы их приводим лишь для того, чтобы показать, что появление максимумов 1-го рода в таких растворах, как 6 *N* серная кислота при потенциале, удаленном почти на 0,8 *V* от потенциала нулевой точки, не находится в противоречии с гидродинамической теорией максимумов.

ВЫВОДЫ

Форма полярографической волны и форма полярографического максимума сильно зависят от торможения движений зарядами двойного электрического слоя. Торможение движений, вызванных вытеканием ртути из капилляра, в достаточно разбавленных растворах постороннего электролита может привести к появлению на кривой сила тока — потенциал максимума 2-го рода по форме сходного с максимумом 1-го рода. Такой максимум появляется при потенциалах, при которых появление максимума 1-го рода невозможно.

* В случае положительного максимума 1-го рода уменьшение подвижности и тока в условиях обычного полярографического анализа влечет за собой и уменьшение $\Delta\Phi$, обусловливая тем самым очень быстрое падение тока с потенциалом и форму максимума в виде острого пика.

Положительный максимум 1-го рода появляется в согласии с гидродинамической теорией А. Н. Фрумкина и В. Г. Левича при потенциале наибольшей подвижности поверхности ртути и поэтому в концентрированных растворах постороннего электролита спад тока максимума наблюдается не вблизи потенциала нулевого заряда, а при потенциалах, значительно более положительных.

Академия наук СССР
Институт физической химии.
Элементно-электроугольный институт
Москва

Поступила
17. IX. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин и Б. П. Брунс, Acta physicochim. URSS, 1, 232, 1934; Б. П. Брунс, А. Н. Фрумкин, З. А. Иофа, Л. В. Ванюкова и С. Ю. Золотаревская, Журн. физ. химии, 13, 786, 1939; З. А. Иофа и А. Н. Фрумкин, ДАН, 20, 293, 1938; Т. А. Крюкова и Б. Н. Кабанов, Журн. физ. химии, 13, 1454, 1939; 15, 475, 1941; Журн. общ. химии, 15, 294, 1945; Т. А. Крюкова, Журн. физ. химии, 21, 365, 1947; H. Antweiler, Zs. Elektrochem., 44, 831, 888, 1938; M. Stackelberg, H. Antweiler u. Kieselbach, Zs. Elektrochem., 44, 9, 663, 1938; W. Hans u. M. Stackelberg, Zs. Elektrochem., 54, 62, 1950; 55, 43, 1951; H. Strehlow u. M. Stackelberg, Zs. Elektrochem, 54, 51, 1950; M. Stackelberg, Sborník I mežinar. polar. Sjesdu, č. 1, 359, 1950, Praha.
2. H. Antweiler, Zs. Elektrochem., 44, 888, 1938.
3. А. Н. Фрумкин и В. Г. Левич, Журн. физ. химии, 19, 576, 1945, 21, 953 1947; В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, изд-во АН СССР М., 1952.
4. Т. А. Крюкова и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 23, 819, 1949.
5. Т. И. Попова и Т. А. Крюкова, Журн. физ. химии, 25, 283, 1951.
6. Т. А. Крюкова и Б. Н. Кабанов, Журн. общ. химии, 15, 294, 1945; Т. А. Крюкова и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 23, 819, 1949; Т. А. Крюкова, Зав. лаборатория, 14, 765, 1948; Т. И. Попова и Т. А. Крюкова, Журн. физ. химии, 25, 283, 1951.
7. Т. П. Борисова и М. А. Проскурнин, Журн. физ. химии, 21, 463 1947.
8. М. А. Ворсина и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 17, 295, 1943.
9. В. И. Мелик-Гайказян, Диссертация, Ин-т физ. химии АН СССР, М., 1950.
10. A. Walkley, Journ. Amer. Chem. Soc., 63, 2278, 1941; D. Brasher a. F. Jones, Trans. Farad. Soc., 42, 775, 1946; E. F. Orlemann a. I. M. Kolthoff, Journ. Amer. Chem. Soc., 64, 833, 1942; J. Vavruch, Coll. Tschechosl. Chem. Comm., 12, 429, 1947.
11. F. Buckley a. J. K. Taylor, Journ. Research. Nat. Bur. Stand., 34, 97, 1945; Trans. Electrochem. Soc., 87, 463, 1945; П. Н. Терещенко, Зав. лаборатория, 14, 1319, 1948; L. Meites a. T. Meites, Journ. Amer. Chem. Soc., 72, 3686, 1950.
12. Т. И. Попова, Диссертация, Ин-т физ. химии, АН СССР, М., 1950.
13. М. А. Лошкарев и А. А. Крюкова, Журн. физ. химии, 23, 209, 221, 1949; 26, 731, 737, 1952.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ОКИСЛЕНИЯ ДВУОКИСИ СЕРЫ НА ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Е. В. Гербурт-Гейбович и Г. К. Боресков

Активные ванадиевые катализаторы для окисления двуокиси серы содержат кроме пятиокиси ванадия соединения щелочных металлов, чаще всего калия. Каталитически активным компонентом в этих катализаторах является сульфованадат калия $K_2O \cdot SO_3 \cdot V_2O_5$ (или дисульфованадат $K_2O \cdot 2SO_3 \cdot V_2O_5$), распределенный на поверхности силикатного носителя [1]. Удельная каталитическая активность таких промотированных ванадиевых катализаторов значительно, в сотни раз, превышает удельную активность чистой пятиокиси ванадия.

Уже давно было установлено, что температурная зависимость скорости окисления двуокиси серы на промотированных ванадиевых катализаторах, измеренная в достаточно широком интервале температур, не подчиняется уравнению Аррениуса [2]. На графике зависимости логарифма константы скорости реакции от обратной температуры обычно наблюдаются две прямые с разными углами наклона. Излом в зависимости от условий испытания наблюдался между 425 и 475°. При температурах, лежащих выше излома, значение наблюдаемой энергии активации составляет 20—25 *ккал/г-моль*, при температурах ниже излома 40—50 *ккал/г-моль*.

Появление излома на графике $\lg k - 1/T$ и резкое падение активности промотированных ванадиевых катализаторов при низких температурах можно объяснить изменением состава катализатора [3] — переходом каталитически активного компонента в неактивный сульфат ванадила ($VOSO_4$). Можно, однако, предположить, что изменение энергии активации приблизительно в два раза при переходе от высоких температур к низким связано с переходом из области внутренней диффузии, в которой наблюдаемая энергия активации равна половине истинной, в кинетическую область. Настоящее исследование ставило своей целью выяснить причины появления излома на графике $\lg k - 1/T$ при окислении SO_2 на промотированном ванадиевом катализаторе и уточнение положения излома при работе с газовыми смесями различного состава.

Температурная зависимость скорости окисления SO_2 на непористом ванадиевом катализаторе. Для суждения о справедливости объяснения возникновения излома на графике $\lg k - 1/T$ протеканием процесса при высоких температурах во внутреннедиффузионной области, мы предприняли исследование температурной зависимости скорости окисления SO_2 на непористом ванадиевом катализаторе, для которого исключено влияние внутренней диффузии.

Катализатор готовился нанесением ванадата калия на куски кварцевого стекла размером 1—2 *мм* с последующей обработкой реакционной смесью. В 1 *мл* катализатора содержалось 0,01 *г* пятиокиси ванадия. Измерение скорости реакции производилось в стандартной установке для испытания сернокислотных катализаторов [4] в интервале температур 420—550° с газовой смесью, содержащей 5,3% SO_2 и 19,9% O_2. Констан-

ты скорости реакции вычислялись по уравнению [5]:

$$k = \frac{a}{\tau} \int_0^x \left(\frac{x}{x_p - x} \right)^{0,8} \frac{dx}{\beta (b - ax/2)}, \quad (1$$

где a — начальная концентрация SO_2; b — начальная концентраци кислорода; τ — время соприкосновения газа с катализатором (секунды) x — достигнутая степень превращения; x_p — равновесная степень превра щения; β — поправочный множитель определяющий увеличение концен трации вследствие уменьшения обще го объема газовой смеси в результат реакции.

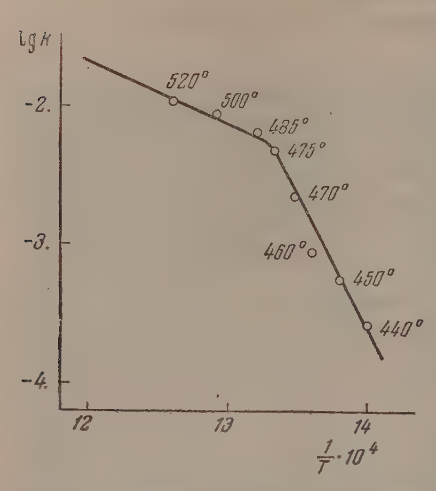


Рис. 1. Температурная зависимость скорости окисления двуокиси серы на непористом ванадиевом катализаторе

Результаты исследования, пред ставленные на рис. 1, показывают что для непористого ванадиевого ка тализатора также имеет место излом на графике $\lg k$—$1/T$. Энергия ак тивации при температурах выше 475 составляет 23 *ккал/г-моль*. Этот вы вод исключает возможность объяс нения излома наложением при высо ких температурах процесса внутрен ней диффузии.

Изменение состава ванадиевого катализатора вблизи температуры излома. Для проверки предположе ния о превращении активного ком понента промотированных ванадиевых катализаторов при температуре из лома в сульфат ванадила мы пред приняли исследование стационарного состава катализатора при различ ных температурах. С этой целью образцы катализатора длительно обраба тывались при температурах от 420 до 520° газовыми смесями с различно начальной степенью контактирования (30, 50 и 95%) и с концентрацией кис лорода 2 и 18%. По окончании обработки при определенных условиях отби рались пробы катализатора для химического анализа. Результаты опреде ления изменения степени восстановления активного компонента ванади евого катализатора в процессе окисления SO_2 при различных температу рах представлены на рис. 2. При понижении температуры имеет мест довольно резкое увеличение степени восстановления, свидетельствую щее об образовании сульфата ванадила. Температура, при которой наблю дается быстрое увеличение степени восстановления, близка к температу ре излома на графике $\lg k$ — $1/T$. Важно отметить, что эта температур существенно зависит от состава газовой смеси. С увеличением степени кон тактирования температура перехода понижается; при степени контакти рования, равной 95%, полнота восстановления не достигается даже при наинизшей из исследованных температур (420°). При равной степени контактирования увеличение степени восстановления катализатора про исходит при тем более высоких температурах, чем ниже концентрация кислорода. Интересно, что во всех случаях, даже при температуре 520° и высокой степени контактирования, в катализаторе в значительных количествах содержится четырехвалентный ванадий.

Влияние состава газовой смеси на положение излома на графике $\lg k$ — $1/T$. Данные по влиянию состава га-

зовой смеси на температуру превращения активного компонента катализатора позволили предположить, что и температура излома на графике lg $k - 1/T$ может меняться в зависимости от степени контактирования. Для проверки этого предположения мы исследовали активность промотированного ванадиевого катализатора при различных температурах и

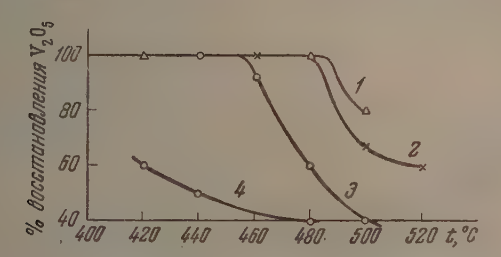


Рис. 2. Изменение степени восстановления ванадиевого катализатора в зависимости от температуры и состава газовой смеси. *1* — 5% SO_2, 5% SO_3, 2,5% O_2; *2* — 7% SO_2, 3% SO_3, 7% O_2; *3*—6% SO_2, 5% SO_3, 18% O_2; *4* — 0,25% SO_2, 5% SO_3, 1,7% O_2

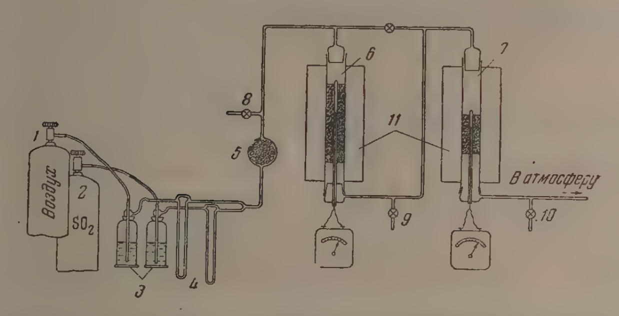


Рис. 3. Схема установки для определения скорости реакции при различных степенях контактирования. *1* — баллон с воздухом; *2* — баллон с сернистым газом; *3* — промывалки с серной кислотой; *4* — реометры; *5* — смеситель газов; *6* — контактная трубка для предварительного контактирования; *7*—контактная трубка с исследуемым катализатором; *8*, *9* и *10* — отбор проб газа для анализа, *11* — печи

степенях превращения в установке, изображенной на рис. 3. Смесь двуокиси серы с воздухом, содержащая 10% SO_2, проходила через контактную трубку *6*, служившую для предварительного контактирования, после чего поступала в контактную трубку *7*, в которую помещался исследуемый катализатор. Начальная степень контактирования варьировалась путем регулирования температуры в контактной трубке *6*, а также пропусканием части газовой смеси, минуя ее, непосредственно в контактную трубку *7*. На основании анализа газа в точках *8*, *9* и *10* вычислялись степени контактирования до и после контактной трубки *7*, содержавшей исследуемый катализатор. Константы скорости реакции вычислялись по уравнению:

$$k = \frac{a}{\tau}\int_{x_1}^{x_2}\left(\frac{x}{x_p - x}\right)^{0,8}\frac{dx}{\beta\,(b - ax/2)}, \qquad (2)$$

где x_1 — степень контактирования перед второй контактной трубкой; x_2 — степень контактирования после второй контактной трубки.

Исследование проведено при начальных степенях контактирования, равных 30, 75 и 95%. Для каждой начальной степени контактирования определялась скорость реакции при различных температурах (от 420 до 550°). Исследование при начальной степени контактирования 95% проведено с более активным катализатором, и для возможности сравнения при вычислении констант скорости введена соответствующая поправка.

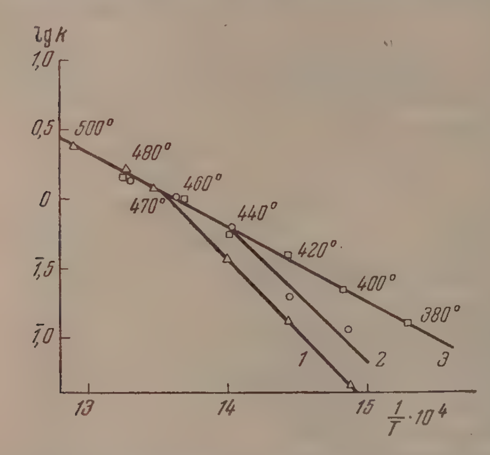


Рис. 4. Зависимость положения излома от степени контактирования. *1* — 30%; *2*—75%; *3* — 95% контактирования

Результаты исследования, представленные на рис. 4, показывают, что температура излома существенно зависит от начальной степени контактирования газовой смеси, поступающей на катализатор. При малых начальных степенях контактирования ($x_1=50\%$) температура излома равна 475°, при x_1, равном 75%, она понижается до 440°, а при x_1, равном 95%, излом не обнаруживается даже при 380°. В области до излома экспериментальные точки для газовых смесей различного состава располагаются на одной прямой, наклон которой отвечает энергии активации, равной 25 *кал/г-моль*.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Приведенные выше данные свидетельствуют о значительных изменениях состава и свойств промотированных ванадиевых катализаторов в зависимости от состава газовой смеси, соприкасающейся с катализатором. Этот результат представляет определенный общий интерес как яркий пример глубокого воздействия реакционной смеси на катализатор.

Совпадение температуры излома на графике lg k—$1/T$ и температуры восстановления активного компонента промотированных ванадиевых катализаторов, а также одинаковая зависимость этих температур от состава газовой смеси, позволяют утверждать, что причиной излома является превращение активного компонента ванадиевого катализатора в каталитически неактивный сульфат ванадила. В зависимости от полноты этого превращения активность ванадиевых катализаторов при низких температурах может колебаться в довольно широких пределах. Этим объясняется отмечавшаяся рядом исследователей зависимость активности ванадиевых катализаторов при низких температурах (400—475°) от условий предшествующей работы катализатора; при переходе к низкой температуре со стороны более высоких наблюдается значительно большая каталитическая активность, чем при переходе к той же температуре со стороны более низких. В табл. 1 приведены значения констант скорости реакции для гранулированного пористого ванадиевого катализатора при температурах ниже 470°. Более высокие значения констант скорости характерны для катализатора до превращения активного компонента в сульфат ванадила, более низкие отвечают активности катализатора после указанного превращения

Найденная зависимость температуры превращения активного компонента ванадиевых катализаторов от степени превращения реакционной смеси позволяет уточнить оптимальный температурный режим осуществления реакции окисления SO_2 в области высоких степеней превращения. Ранее считалось, что снижение температуры ниже 440° нецелесообразно, так как приводит к резкому снижению активности катализатора. Результаты настоящего исследования показывают, что это справедливо только для невысоких степеней превращения (до 75%). При более высоких степенях превращения снижение температуры ниже 440° не приводит к значительному падению активности катализатора и предельная температура тем ниже, чем выше степень превращения.

Таблица 1

Константы скорости окисления SO_2 на гранулированном ванадиевом катализаторе при низких температурах

Температура °C	Константы скорости реакции	
	до превращения активного компонента в сульфат ванадила	после превращения активного компонента в сульфат ванадила
460	1,32	1,20
450	1,05	0,47
440	0,87	0,14
430	0,69	0,086
420	0,55	0,054
410	0,43	0,035
400	0,34	0,022

В табл. 2 приведены значения оптимальных температур проведения реакции окисления SO_2 в области высоких степеней превращения, вычисленные на основе результатов настоящего исследования при помощи уравнения [5]:

$$T_{\text{опт}} = \frac{T_{\text{р}}}{1 + \frac{2{,}3\, RT_{\text{р}}}{MQ} \lg \frac{E + MQ}{E}},$$

где $T_{\text{р}}$ — равновесная температура, отвечающая данной степени контактирования; M — молекулярность реакции, равная двум для случая окисления SO_2 на ванадиевых катализаторах; Q — теплота окисления одного моля SO_2; E — энергия активации; R — газовая постоянная.

Таблица 2

Оптимальные температуры окисления SO_2 на ванадиевом катализаторе для газовой смеси, содержащей 7% SO_2 и 11% O_2

Степень контактирования x	96	97	97,5	98	98,5	99
$T_{\text{р}}$	473	460	450	440	427	410
$T_{\text{опт}}$	449	436	428	418	406	389

Как видно из этих данных, для достижения степеней контактирования выше 97% целесообразно снижать температуру в последних по ходу газа слоях катализатора ниже 440°.

ВЫВОДЫ

1. При окислении двуокиси серы на промотированном ванадиевом катализаторе состав катализатора и его свойства меняются в широких пределах в зависимости от состава реакционной смеси. Возникновение излома на графике $\lg k$—$1/T$ связано с химическим превращением каталитически активного компонента катализатора в неактивный сульфат вана-

дила. Температура излома зависит от состава реакционной смеси. С повышением степени контактирования температура излома понижается.

2. Уточнены значения констант скорости реакции окисления SO_2 на промотированном ванадиевом катализаторе в области температур ниже 460° и оптимальные температуры осуществления процесса при степенях превращения выше 97%.

Институт удобрений и
инсектофунгисидов
Москва

Поступила
22. IX. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. К. Боресков, В. В. Илларионов, Р. П. Озеров и Е. В. Кильдишева, Журн. общ. химии, 24, 123, 1954.
2. Г. К. Боресков и В. П. Плигунов, Журн. прикл. химии, 6, 785, 1934.
3. B. Neumann и Sonntag, Zs. Elektrochem., 39, 799, 1933.
Г. К. Боресков и В. П. Плигунов, Журн. прикл. химии, 13, 653, 1940.
4. Г. К. Боресков и Т. И. Соколова, Журн. хим. пром-сти, 14, 1241, 1937.
5. Г. К. Боресков, Катализ в производстве серной кислоты, Госхимиздат, 1954, стр. 148, 239.

ССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ КИНЕТИКИ ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛО-ОДА НА ГЛАДКОМ ПЛАТИНОВОМ АНОДЕ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Н. А. Изгарышев и *Е. А. Ефимов*

Электрохимическое выделение кислорода на гладком платиновом ноде в водных растворах серной кислоты исследовалось, в основном, разбавленных растворах. Влияние концентрации серной кислоты на ки-етику этого процесса изучено явно недостаточно: через очень значитель-ые интервалы концентраций [1] или без охвата растворов выше 21 *N* [2].

Между тем, уже при обобщении экспериментальных данных этих двух абот [3], выполненных в разных условиях, обнаруживаются некоторые, анее неизвестные закономерности (например, зависимость коэффицента уравнения Тафеля от концентрации серной кислоты и скачкообразный арактер его изменения в районе «особых точек» Д. И. Менделеева [4]), озволяющие сделать предположение о связи кинетики электрохими-еского выделения кислорода со строением раствора. В связи с этим нами делана попытка проведения нового, более подробного исследования за-исимости кинетики обсуждаемого процесса от концентрации серной кис-оты при ее постепенном изменении от 0,001 до 35,87 *N*.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Основным методом исследования, применявшимся в настоящей работе, был метод ляризационных кривых.

Изучение кинетики выделения кислорода на гладком платиновом аноде ослож-ется медленным установлением (длительным ростом) потенциала во времени и зависи-стью поляризационных измерений от степени окисленности анода. Это приводит не лько к недостаточно высокой воспроизводимости измеряемых значений потенциала, и к значительному расхождению экспериментальных данных, полученных разными следователями (табл. 1).

Ряд авторов [2, 9, 13, 14] для улучшения воспроизводимости поляризационных мерений применяли предварительную поляризацию анода. Однако в этом случае оисходит изменение коэффициента *b* уравнения Тафеля [5], — величины, которая до-льно часто используется для характеристики кинетики электродного процесса.

При исследовании влияния концентрации серной кислоты на процесс электрохими-кого выделения кислорода проведение очень длительной предварительной поля-зации анода (в результате которой потенциал перестал бы изменяться во времени) только сопряжено со значительными экспериментальными трудностями, но и может ивести к нежелательным последствиям. Достаточно упомянуть, что И. Я. Ривлин пришлось подвергнуть анод непрерывной пятнадцатисуточной поляризации при отности тока 10^{-3} А/*см*^{2} для того, чтобы изменение потенциала не превышало 0,5 mV ечение 20 мин. Осуществление этого мероприятия в концентрированных растворах ной кислоты приведет к значительному накоплению в электролите ионов $S_2O_8^{2-}$ SO_5^{2-}. Непосредственное участие последнего в электродном процессе не может отразиться на получаемых данных. Проведение предварительной поляризации при зких плотностях тока не дает желаемых результатов.

В ранее выполненной нами работе [5] было найдено, что коэффициент *b* уравнения феля зависит как от продолжительности предварительной поляризации анода, так от концентрации серной кислоты. Но если перед снятием поляризационной кривой овести пятнадцатиминутную анодную поляризацию электрода при плотности тока $3\cdot10^{-3}$ А/*см*^{2}, то получаются «устойчивые» значения *b*, не зависящие от дальнейшего личения степени окисленности платинового анода. Поэтому при соблюдении этого ловия величину *b* (а не потенциал анода) можно будет использовать в качестве основ-го критерия при обсуждении влияния концентрации серной кислоты на кинетику ктрохимического выделения кислорода.

Таблица 1

Значений коэффициента b уравнения Тафеля для реакции анодного выделения кислорода на гладкой платине в растворах серной кислоты

Концентрация H_2SO_4 г-экв/л	Интервал плотности тока А/см²	Температура °C	b в вольтах	Условия измерения потенциала	Литературные данные
0,1	$10^{-7} \div 10^{-3}$	20	0,5 и 0,17	Перед замером потенциала небольшая выдержка	[6]
1,0	$10^{-2} \div 10^{-1}$	20	0,06	Коммутаторный метод	[7[
0,2	$10^{-7} \div 10^{-2}$	14	0,115	Не сообщено	[8]
0,1	$10^{-7} \div 10^{-4}$	25	0,086	18-часовая предварительная поляризация при $I = 10^{-6}$ А/см²	[9]
0,1	$10^{-4} \div 10^{-3}$	20	0,133	Не сообщено	[10]
1,0	$10^{-6} \div 10^{-2}$	25	0,065	3—4-часовая предварительная поляризация при $I = 10^{-1}$ А/см²	[11]
1,0	$10^{-6} \div 10^{-1}$	25	0,104—0,185	Без предварительной поляризации	[12]
2,0	$10^{-3} \div 10^{-1}$	Комн.	0,160	Поляризация до изменения потенциала в течение 30 мин. не больше, чем на 0,01 V	[13]
1,0	$10^{-5} \div 1$	20	0,130	То же	[14]
0,96	$10^{-3} \div 10^{-1}$	22	0,036	10—15-дневная предварительная поляризация при $I = 10^{-3}$ А/см²	[2]
1,0	$10^{-6} \div 10^{-2}$	25	0,108	30-минутная предварительная поляризация при $I=2,13 \cdot 10^{-3}$ А/см²	[5]

Исходя из вышеизложенного, все поляризационные кривые снимались на установк[е] описанной в работе [5] следующим путем:

1) перед началом каждого опыта платиновый электрод подвергался тридцатими[-] нутной предварительной анодной поляризации при плотности тока $2,13 \cdot 10^{-3}$ А/см[²] во время которой анолит насыщался кислородом, получаемым в специальном электр[о]лизере;

2) по окончанию предварительной поляризации ток снижался до исходной вел[и]чины ($2,57 \cdot 10^{-6}$ А/см²) и потенциал анода измерялся от низших плотностей тока к вы[с]шим, через 3 мин. после установления соответствующей плотности тока;

3) перед каждым замером потенциала анолит перемешивался кислородом.

Температура во всех опытах 25± 0,5° C. Исследуемый интервал плотностей то[ка] $2,57 \cdot 10^{-6} \div 3,19 \cdot 10^{-2}$ А/см². Все растворы готовились на бидестиллате из дважды пер[е]гнанной серной кислоты марки «х. ч.».

В результате такой методики работы воспроизводимость значений потенциал[а] достигла 5 mV, а коэффициента b уравнения Тафеля — 0,001 V.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 в полулогарифмических координатах изображены поляри[-] зационные кривые, снятые в 53 растворах серной кислоты, концентра[-] цией от 0,001 до 35,87 N.

Взаимное расположение этих кривых говорит о значительном (0,825 [V] при $I = 3,19 \cdot 10^{-2}$ А/см²), но в то же время неравномерном росте поте[н]циала анода с концентрацией серной кислоты. Так, при плотности то[ка] $8,5 \cdot 10^{-4}$ А/см² приблизительно одинаковое повышение потенциала (н[а] 0,322 и 0,346 V) достигается увеличением концентрации H_2SO_4 в два ра[за] (от 0,1 до 24,10 N и от 24,10 до 35,87 N).

Линейная зависимость между потенциалом анода и логарифмом пло[т]ности тока

$$\varphi = a + b \lg I$$

соблюдается почти во всем исследуемом интервале плотностей тока. Однако поляризационные кривые, относящиеся к концентрации H_2SO_4 0,001—0,74 N и 18,47—30,35 N, имеют два линейных участка с разными коэффициентами наклона. Причина таких изломов недостаточно ясна.

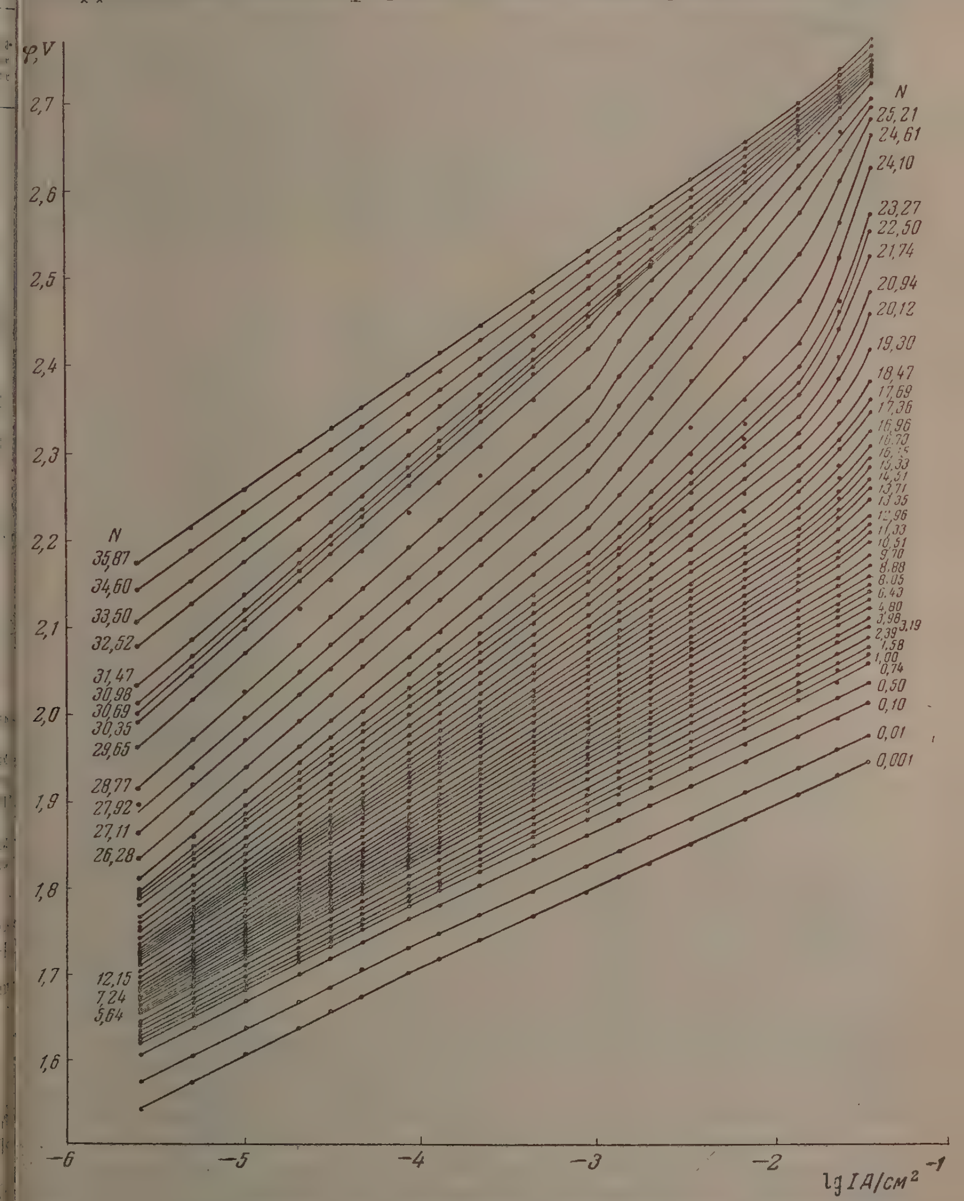


Рис. 1. Поляризационные кривые в растворах серной кислоты с концентрацией от 0,001 до 35,87 N

Излом прямых φ—$\lg I$, полученных в 18,47—30,35 N растворах серной кислоты, наблюдается при плотности тока $\sim 8{,}5 \cdot 10^{-4}$ А/$см^2$. Возможно, что он связан с началом протекания на аноде нового электродного процесса — электроокисления серной кислоты в надсерную. Проверка этого предположения качественным анализом на содержание ионов

$S_2O_8^{2-}$ и SO_5^{2-} [15] дала некоторые положительные результаты: первые следы продуктов окисления серной кислоты обнаружены в электролите при достижении плотности тока, равной $\sim 10^2$ А/*см*^{2}, т. е. несколько выше точки перегиба.

Увеличение наклона полулогарифмических кривых при $I \approx 10^{-3}$ А/*см*^{2} в 13,7 и 17,6 *N* растворах H_2SO_4 также отмечалось И. Я. Ривлин [2], высказавшей предположение, что это явление обусловлено изменением форм связи платины с адсорбированным на ней кислородом.

Установить причину изгиба прямых φ—lg *I*, снятых при концентрации серной кислоты ниже 1*N*, на основании имеющихся опытных данных крайне затруднительно. Можно только отметить, что его ранее наблюдали Вестхавер [6] (в 0,1 *N* H_2SO_4), В. И. Гинзбург и В. И. Веселовский

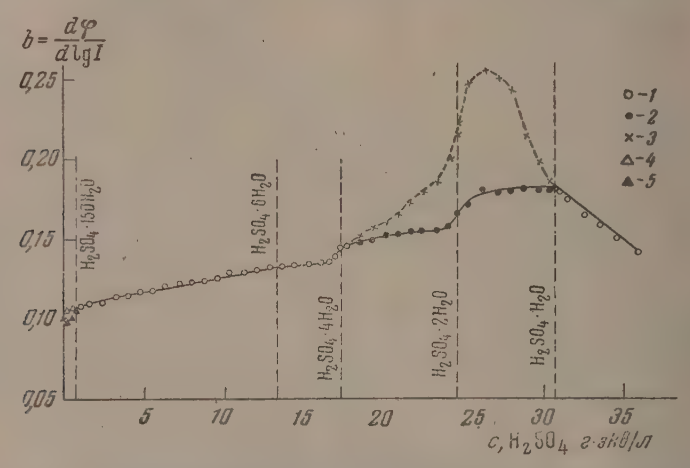


Рис. 2. Зависимость коэффициента *b* уравнения Тафеля от концентрации серной кислоты: *1* — $I = 2,57 \cdot 10^{-6} \div 1,3 \cdot 10^{-2}$ А/*см*^{2}; *2* — $I = 2,57 \cdot 10^{-6} \div 8,5 \cdot 10^{-4}$ А/*см*^{2}; *3* — $I = 8,5 \cdot 10^{-4} \div 1,3 \cdot 10^{-2}$ А/*см*^{2}; *4* — $I = 2,57 \cdot 10^{-6} \div 8,5 \cdot 10^{-5}$ А/*см*^{2}; *5* — $I = 8,5 \cdot 10^{-5} \div 3,2 \cdot 10^{-2}$ А/*см*^{2}

(в 1 *N* H_2SO_4) [16], но при более низком значении потенциала 1,4 ÷ 1,5 V. Все другие авторы, изучавшие перенапряжение кислорода в этих растворах, не обнаружили никаких изломов прямых φ—lg *I* или η—lg *I*.

Потенциал + 1,5 V, по данным В. И. Веселовского, соответствует потенциалу образования высшего окисла платины, который играет важную роль в процессе электрохимического выделения кислорода [17]. В наших опытах потенциал точек изиба (+ 1,7 ÷ 1,8 V) не является какой-то специфической величиной, заметной на других кривых, в том числе и на кривых, полученных в отсутствие предварительной поляризации анода [5]. Поэтому излом прямой φ—lg *I* при концентрациях серной кислоты ниже 1 *N* и потенциале 1,7 ÷ 1,8 *V* вряд ли может быть обусловлен изменением кинетики электродного процесса из-за образования высшего окисла.

Другой весьма важной особенностью полученных поляризационных кривых является зависимость их наклона, т. е. коэффициента *b* уравнения Тафеля, от концентрации серной кислоты в электролите (табл. 2, рис. 2).

Характер этой зависимости не одинаков во всем исследуемом интервале плотностей тока: для растворов 18,47—30,35 *N* при плотности тока $8,5 \cdot 10^{-4} \div 1,3 \cdot 10^2$ А/*см*^{2} (пунктирная кривая рис. 2) изменение *b* с концентрацией H_2SO_4 имеет иной вид.

Для обсуждения механизма электрохимического выделения кислорода наибольший интерес представляют данные, относящиеся к более низкому интервалу плостностей тока — $2,57 \cdot 10^{-6} \div 8,5 \cdot 10^{-4}$ А/*см*^{2} (сплош-

Таблица 2

Значения коэффициента b уравнения Тафеля в зависимости от концентрации серной кислоты

Концентрации H_2SO_4 N	b в вольтах	Интервал плотностей тока $А/см^2$	b в вольтах	Интервал плотностей тока $А/см^2$
0,001	0,105	$2,57 \cdot 10^{-6} \div 8,5 \cdot 10^{-5}$	0,098	$8,5 \cdot 10^{-5} \div 3,19 \cdot 10^{-2}$
0,01	0,105	$2,57 \cdot 10^{-6} \div 8,5 \cdot 10^{-5}$	0,098	$8,5 \cdot 10^{-5} \div 3,19 \cdot 10^{-2}$
0,10	0,105	$2,57 \cdot 10^{-6} \div 8,5 \cdot 10^{-5}$	0,099	$8,5 \cdot 10^{-5} \div 3,19 \cdot 10^{-2}$
0,50	0,106	$2,57 \cdot 10^{-6} \div 4,65 \cdot 10^{-5}$	0,101	$4,65 \cdot 10^{-5} \div 3,19 \cdot 10^{-2}$
0,74	0,107	$2,57 \cdot 10^{-6} \div 4,65 \cdot 10^{-5}$	0,106	$4,65 \cdot 10^{-5} \div 3,19 \cdot 10^{-2}$
1,00	0,108	$2,57 \cdot 10^{-6} \div 3,19 \cdot 10^{-2}$	—	—
1,58	0,110	$2,57 \cdot 10^{-6} \div 3,19 \cdot 10^{-2}$	—	—
2,39	0,111	$2,57 \cdot 10^{-6} \div 3,19 \cdot 10^{-2}$	—	—
3,19	0,113	$2,57 \cdot 10^{-6} \div 3,19 \cdot 10^{-2}$	—	—
3,98	0,114	$2,57 \cdot 10^{-6} \div 3,19 \cdot 10^{-2}$	—	—
4,80	0,117	$2,57 \cdot 10^{-6} \div 3,19 \cdot 10^{-2}$	—	—
5,64	0,118	$2,57 \cdot 10^{-6} \div 3,19 \cdot 10^{-2}$	—	—
6,43	0,120	$2,57 \cdot 10^{-6} \div 3,19 \cdot 10^{-2}$	—	—
7,24	0,121	$2,57 \cdot 10^{-6} \div 3,19 \cdot 10^{-2}$	—	—
8,05	0,122	$2,57 \cdot 10^{-6} \div 3,19 \cdot 10^{-2}$	—	—
8,88	0,124	$2,57 \cdot 10^{-6} \div 2,10 \cdot 10^{-2}$	—	—
9,70	0,126	$2,57 \cdot 10^{-6} \div 2,1 \cdot 10^{-2}$	—	—
10,51	0,128	$2,57 \cdot 10^{-6} \div 2,1 \cdot 10^{-2}$	—	—
11,33	0,129	$2,57 \cdot 10^{-6} \div 2,1 \cdot 10^{-2}$	—	—
12,15	0,131	$2,57 \cdot 10^{-6} \div 2,1 \cdot 10^{-2}$	—	—
12,96	0,132	$2,57 \cdot 10^{-6} \div 2,1 \cdot 10^{-2}$	—	—
13,35	0,133	$2,57 \cdot 10^{-6} \div 1,3 \cdot 10^{-2}$	—	—
13,71	0,133	$2,57 \cdot 10^{-6} \div 1,3 \cdot 10^{-2}$	—	—
14,51	0,134	$2,57 \cdot 10^{-6} \div 1,3 \cdot 10^{-2}$	—	—
15,33	0,135	$2,57 \cdot 10^{-6} \div 1,3 \cdot 10^{-2}$	—	—
16,15	0,136	$2,57 \cdot 10^{-6} \div 1,3 \cdot 10^{-2}$	—	—
16,70	0,137	$2,57 \cdot 10^{-6} \div 1,3 \cdot 10^{-2}$	—	—
16,96	0,140	$2,57 \cdot 10^{-6} \div 6,4 \cdot 10^{-3}$	—	—
17,36	0,145	$2,57 \cdot 10^{-6} \div 6,4 \cdot 10^{-3}$	—	—
17,69	0,147	$2,57 \cdot 10^{-6} \div 6,4 \cdot 10^{-3}$	—	—
18,47	0,149	$2,57 \cdot 10^{-6} \div 8,5 \cdot 10^{-4}$	0,153	$8,5 \cdot 10^{-4} \div 1,3 \cdot 10^{-2}$
19,30	0,151	$2,57 \cdot 10^{-6} \div 8,5 \cdot 10^{-4}$	0,158	$8,5 \cdot 10^{-4} \div 1,3 \cdot 10^{-2}$
20,12	0,153	$2,57 \cdot 10^{-6} \div 8,5 \cdot 10^{-4}$	0,161	$8,5 \cdot 10^{-4} \div 1,3 \cdot 10^{-2}$
20,94	0,154	$2,57 \cdot 10^{-6} \div 8,5 \cdot 10^{-4}$	0,166	$8,5 \cdot 10^{-4} \div 1,3 \cdot 10^{-2}$
21,74	0,155	$2,57 \cdot 10^{-6} \div 8,5 \cdot 10^{-4}$	0,175	$8,5 \cdot 10^{-4} \div 1,3 \cdot 10^{-2}$
22,50	0,156	$2,57 \cdot 10^{-6} \div 8,5 \cdot 10^{-4}$	0,181	$8,5 \cdot 10^{-4} \div 1,3 \cdot 10^{-2}$
23,27	0,156	$2,57 \cdot 10^{-6} \div 8,5 \cdot 10^{-4}$	0,186	$8,5 \cdot 10^{-4} \div 1,3 \cdot 10^{-2}$
24,10	0,158	$2,57 \cdot 10^{-6} \div 8,5 \cdot 10^{-4}$	0,200	$8,5 \cdot 10^{-4} \div 1,3 \cdot 10^{-2}$
24,61	0,167	$2,57 \cdot 10^{-6} \div 8,5 \cdot 10^{-4}$	0,222	$8,5 \cdot 10^{-4} \div 1,3 \cdot 10^{-2}$
25,21	0,172	$2,57 \cdot 10^{-6} \div 8,5 \cdot 10^{-4}$	0,248	$8,5 \cdot 10^{-4} \div 1,3 \cdot 10^{-2}$
26,28	0,180	$2,57 \cdot 10^{-6} \div 8,5 \cdot 10^{-4}$	0,255	$8,5 \cdot 10^{-4} \div 1,3 \cdot 10^{-2}$
27,11	0,180	$2,57 \cdot 10^{-6} \div 8,5 \cdot 10^{-4}$	0,250	$8,5 \cdot 10^{-4} \div 3,2 \cdot 10^{-2}$
27,92	0,181	$2,57 \cdot 10^{-6} \div 8,5 \cdot 10^{-4}$	0,243	$8,5 \cdot 10^{-4} \div 3,2 \cdot 10^{-2}$
28,77	0,182	$2,57 \cdot 10^{-6} \div 8,5 \cdot 10^{-4}$	0,214	$8,5 \cdot 10^{-4} \div 3,2 \cdot 10^{-2}$
29,65	0,182	$2,57 \cdot 10^{-6} \div 8,5 \cdot 10^{-4}$	0,198	$8,5 \cdot 10^{-4} \div 3,2 \cdot 10^{-2}$
30,35	0,182	$2,57 \cdot 10^{-6} \div 8,5 \cdot 10^{-4}$	0,186	$8,5 \cdot 10^{-4} \div 3,2 \cdot 10^{-2}$
30,69	0,182	$2,57 \cdot 10^{-6} \div 3,19 \cdot 10^{-2}$	—	—
30,98	0,180	$2,57 \cdot 10^{-6} \div 3,19 \cdot 10^{-2}$	—	—
31,47	0,176	$2,57 \cdot 10^{-6} \div 3,19 \cdot 10^{-2}$	—	—
32,52	0,165	$2,57 \cdot 10^{-6} \div 2,1 \cdot 10^{-2}$	—	—
33,50	0,159	$2,57 \cdot 10^{-6} \div 1,3 \cdot 10^{-2}$	—	—
34,60	0,151	$2,57 \cdot 10^{-6} \div 1,3 \cdot 10^{-2}$	—	—
35,87	0,142	$2,57 \cdot 10^{-6} \div 1,3 \cdot 10^{-2}$	—	—

кривая рис. 2), где образование надсерной кислоты, повидимому, не имеет места.

Рассмотрим подробнее ход сплошной кривой рис. 2. В целом эта кривая имеет довольно сложный вид, однако ее отдельные участки удовлетворительно описываются уравнениями (табл. 3) типа:

$$b = \alpha + \beta c,$$

где c — концентрация H_2SO_4 в *г-экв/л*, α и β — эмпирические константы.

За исключением участка 30,69 — 35,87 N (падение b) константа α этих уравнений почти не зависит от концентрации серной кислоты и равна $\sim$0,12, т. е. величине коэффициента b, даваемой теорией замедленного разряда при $n = 1$.

Таблица 3

Интервал концентраций H_2SO_4, N	Интервал плотностей тока в $A/см^2$	Частные значения α и β	
		α	β
1,00—13,35	$2{,}57\cdot10^{-6}\div3{,}19\cdot10^{-2}$	0,106	0,00198
13,35—16,50	$2{,}57\cdot10^{-6}\div3{,}19\cdot10^{-2}$	0,119	0,00102
19,00—22,50	$2{,}57\cdot10^{-6}\div8{,}5\cdot10^{-4}$	0,123	0,00149
26,30—30,69	$2{,}57\cdot10^{-6}\div8{,}5\cdot10^{-4}$	0,129	0,00119
30,69—35,87	$2{,}57\cdot10^{-6}\div1{,}3\cdot10^{-2}$	0,425	0,0079

Известно, что серная кислота образует с водой ряд химических соединений — гидратов, отчетливо видных на диаграмме состояния системы H_2SO_4—H_2O [18]. Существование таких гидратов было открыто в 1887 г. Д. И. Менделеевым [4] при изучении изменения удельного веса (s) растворов серной кислоты от ее концентрации (p). Им обнаружено, что функция $\frac{ds}{dp} = f(p)$ хорошо описывается прямыми линиями, которые изменяют свой наклон в «особых точках»: 30,69; 24,61; 13,35 и 0,74 N, соответствующих определенным химическим соединениям типа: $H_2SO_4\cdot H_2O$; $H_2SO_4\cdot 2H_2O$, $H_2SO_4\cdot 6H_2O$, $H_2SO_4\cdot 150H_2O$.

Из рис. 2 видно, что коэффициент b уравнения Тафеля находится в прямой зависимости от сольватации ионов: на кривой b — концентрация H_2SO_4 (в интервале плотностей тока $2{,}57\cdot10^{-6}\div8{,}5\cdot10^{-4}$ $A/см^2$) отчетливо видны «особые точки» Д. И. Менделеева, в районе которых происходит изменение вида функции $b = f(c)$. Это явление особенно ясно выражено для гидратов $H_2SO_4\cdot 4H_2O$, $H_2SO_4\cdot 2H_2O$ и $H_2SO_4\cdot H_2O$, существующих в области средних и высоких концентраций серной кислоты. Так, при достижении концентраций растворов, близких к 17,36 N ($H_2SO_4\cdot 4H_2O$) и 24,61 N ($H_2SO_4\cdot 2H_2O$), коэффициент b резко возрастает, но по мере приближения к следующей «особой точке» становится почти неизменным. В 30,69 N растворе($H_2SO_4\cdot H_2O$) он достигает своего максимума ($b = 0{,}182$).

«Особые точки» Д. И. Менделеева: $H_2SO_4\cdot 6H_2O$ (13,35 N) и $H_2SO_4\cdot 150H_2O$ (0,74 N) на кривой рис. 2 проявляются менее резко. Существование первой заметно по незначительному излому прямой при 13,35 N, а второй — только в интервале высоких плотностей тока ($10^{-4}\div10^{-2}$ $A/см^2$.

В сернокислых растворах выделение кислорода скорее всего идет не через стадию разряда гидроксильных ионов, а в результате непосредственного анодного разложения воды [2, 11, 19], которая переносится к электроду в составе гидратированных ионов. При соблюдении линейной зависимости между потенциалом анода и логарифмом плотности тока коэффициент b уравнения Тафеля является важной величиной, характеризующей кинетику электродного процесса. Поэтому экспериментально установленный факт изменения функции $b = f(c)$ в районе «особых точек» Д. И. Менделеева $H_2SO_4\cdot H_2O$, $H_2SO_4\cdot 2H_2O$, $H_2SO_4\cdot 4H_2O$ приводит нас к заключению, что кинетика электрохимического выделения кислорода на гладкой платине в растворах серной кислоты лимитируется реакцией дегидратации анионов и что энергия их дегидрата-

ции составляет значительную часть энергетического барьера, затрудняющего протекание электродной реакции.

Имеющиеся в литературе данные о строении водных растворов серной кислоты в большинстве случаев не позволяют сделать определенного вывода о распределении гидратирующей воды между отдельными ионами при концентрациях, соответствующих гидратам Д. И. Менделеева. Тем не менее весьма вероятно предположение, что сольватационный эффект отдельных ионов будет изменяться при переходе от одной «особой точки» к другой. Тогда повышение концентрации серной кислоты должно сопровождаться не только изменением количественного соотношения между присутствующими в растворе ионами H_3O^+, HSO_4^-, SO_4^{2-}, но и уменьшением их гидратации. Происходящее при этом (в растворах до 30,69 N) замедление скорости выделения кислорода (рост b и φ при I = const) можно объяснить большей трудностью отрыва молекул воды от $HSO_4^-\cdot(H_2O)_p$, чем от $HSO_4^-\cdot(H_2O)_p$ при $p < q$.

В интервале плотностей тока $2{,}57\cdot10^{-6} \div 8{,}5\cdot10^{-4}$ А/*см*² функция $b = f(c)$ имеет максимум при концентрации серной кислоты, равной 30,69 N ($H_2SO_4\cdot H_2O$). Это явление, повидимому, связано с изменением механизма выделения кислорода в растворах выше 30,69 N.

Шибата и Мурата [20] на основании изучения спектров комбинационного рассеяния сернокислых растворов пришли к выводу о следующем строении гидрата $H_2SO_4\cdot H_2O$:

$$H_2O\cdot H^+ \left\{ \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \dashrightarrow S \dashleftarrow \begin{matrix} OHO \\ OHO \end{matrix} \dashrightarrow S \dashleftarrow \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \right\} H^+\cdot H_2O$$

Здесь вся вода связана с ионами водорода, а не с HSO_4^{--}. При дальнейшем увеличении концентрации серной кислоты (выше 30,69 N) данный комплекс преобразуется в цепочку из $S(OHO)_2$ (по В. М. Кудрявцевой [21] в координацию из трех молекул H_2SO_4), придающую жидкой безводной серной кислоте квазикристаллическую структуру.

В связи с этим целесообразно допустить, что при концентрации H_2SO_4 выше 30,69 N выделение кислорода происходит не через анодное разложение молекул воды, а в результате непосредственного разряда ассоциированных ионов HSO_4^-.

Сделанные в настоящей работе выводы не противоречат имеющимся в литературе экспериментальным данным по изучению кинетики выделения кислорода на платине в зависимости от концентрации серной кислоты.

Нами уже отмечалось [3], что результатам работы И. Я. Ривлин [2] можно дать совсем иное истолкование, при котором они не только подтверждают гидратную теорию перенапряжения Н. А. Изгарышева [22], но и отчетливо показывают существование гидрата Д. И. Менделеева $H_2SO_4\cdot150H_2O$, недостаточно ясно проявляющегося на кривой рис. 2. Однако численные значения b, полученные И. Я. Ривлин, сильно отличаются от найденных в настоящей работе, что , вероятно, связано со спецификой применяемых методик исследования.

Сравнение наших данных (табл. 2) с результатами других авторов, работавших только в разбавленных растворах, показывает, что для 0,1 N H_2SO_4 они ($b = 0{,}105 \div 0{,}099$) являются промежуточными между значениями, найденными Гоаром [9] (b = 0,086) и Боуденом [8] (b = 0,115), а в 1 N растворе (b = 0,108) ближе всего к данным Хиклинга и Хилла [14] (b = 0 130) и значительно выше, чем у Ривлин [2] (b = 0,036) и Федотова [11] (b = 0,065).

На основании экспериментальных данных, полученных в настоящем исследовании и в работе [5], можно предложить следующую схему про-

цесса электрохимического выделения кислорода на гладкой платине в растворах серной кислоты до 30,69 N:

Стадия дегидратации и анодного разложения воды

$$HSO_4^-(H_2O)_m \rightarrow HSO_4^-(H_2O)_{m-k} + kH_2O; \quad (1)$$

$$SO_4^{--}(H_2O)_n \rightarrow SO_4^{--}(H_2O)_{n-p} + pH_2O, \quad (2)$$

$$H_2O - 2e \rightarrow 2H^+ + O. \quad (3)$$

Стадия образования и распада окисных соединений на поверхности электрода

$$Pt + xO \rightarrow PtO_x; \quad (4)$$

$$PtO_{x-2} + 2O \rightarrow PtO_x; \quad (5)$$

$$PtO_x \rightarrow PtO_{x-2} + O_2. \quad (6)$$

Возможно, что вместо (3), (4), (5) происходят реакции:

$$H_2O - e \rightarrow OH + H^+, \quad (7)$$

$$Pt + 2x\,OH \rightarrow PtO_x + x\,H_2O; \quad (8)$$

$$PtO_{x-2} + 4OH \rightarrow PtO_x + 2H_2O. \quad (9)$$

Скорость всего рассматриваемого процесса лимитируется первой стадией. Вторая стадия, изменяя величину энергии активации процесса первой стадии, также оказывает существенное влияние на кинетику выделения кислорода.

В растворах, концентрация которых выше 30,69 N, вместо процесса первой стадии происходит разряд ассоциированных ионов $(HSO_4^-)_n$.

ВЫВОДЫ

1. Методом поляризационных кривых проведено исследование кинетики электрохимического выделения кислорода на гладкой платине в 53 растворах серной кислоты, концентрация которых изменялась от 0,001 до 35,87 N.

2. Найдено, что уравнение Тафеля соблюдается почти во всем исследуемом интервале плотностей тока $2{,}57\cdot10^{-6} \div 3{,}19\cdot10^{-2}$ А/*см*^{2}. Однако для ряда растворов полученные прямые $\varphi - \lg I$ имеют два участка с разным коэффициентом наклона.

3. Установлено, что коэффициент b уравнения Тафеля является функцией концентрации серной кислоты и что характер зависимости $b = f(c)$ изменяется при концентрациях H_2SO_4, близких к «особым точкам» Д. И. Менделеева: 30,69 N ($H_2SO_4\cdot H_2O$); 24,61 N($H_2SO_4\cdot 2H_2O$); 17,36 N ($H_2SO_4\cdot$ $\cdot 4H_2O$); 13,35 N ($H_2SO_4\cdot 6H_2O$); 0,74 N ($H_2SO_4\cdot 150H_2O$). Это явление особенно ясно выражено для первых трех гидратов.

4. Высказано соображение, что процесс электрохимического выделения кислорода в растворах H_2SO_4 с концентрацией до 30,69 N происходит в результате анодного разложения молекул воды и последующего образования и распада кислородных соединений платины. Скорость всего процесса лимитируется реакцией дегидратации анионов, переносящих воду к поверхности электрода. Стадия образования и распада окисных соединений на поверхности электрода оказывает значительное влияние на кинетику анодного процесса путем изменения энергии активации лимитирующей стадии. При концентрации серной кислоты выше 30,69 N на аноде вместо молекул воды разряжаются ассоциированные ионы HSO_4^-.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
29. IX. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Изгарышев и Е. А. Ефимов, Журн. физ. химии, 27, 130, 1953.
2. И. Я. Ривлин, Диссертация, Ленингр. гос. ун-т им. А. А. Жданова, 1951.
3. Н. А. Изгарышев, Е. А. Ефимов и В. В. Малошук, Журн. физ. химии, 27, 310, 1953.
4. Д. И. Менделеев, Исследование водных растворов по удельным весам, Избр. соч., т. III. Госхимиздат, 1934, стр. 205.
5. Е. А. Ефимов и Н. А. Изгарышев, Журн. физ. химии, 30, 1606, 1956.
6. J. B. Westhaver, Zs. phys. Chem., 51, 65, 1905.
7. S. Glasstone, Journ. chem. Soc., 123, 1745, 1923.
8. F. P. Bowden, Proc. Roy. Soc., A 126, 107, 1929.
9. T. P. Hoar, Proc. Roy. Soc., A142, 628, 1933.
10. В. А. Ройтер и Р. Б. Ямпольская, Журн. физ. химии, 9, 763, 1937.
11. Н. А. Федотов, Диссертация, Физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, 1940.
12. Н. П. Жук, Диссертация. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1948.
13. J. O'M. Bockris, Disc. Farad. Soc., 1, 229, 1947.
14. A. Hickling a. S. Hill, Trans. Farad. Soc., 46, 550, 1950.
15. Ф. П. Тредвелл, В. Т. Голл, Качественный анализ, Госхимиздат, 1946, стр. 465.
16. В. И. Гинзбург и В. И. Веселовский, Журн. физ. химии, 24, 366, 1950.
17. Т. И. Борисова и В. И. Веселовский, Журн. физ. химии, 24, 1195, 1953.
18. C. M. Gabbe, H. F. Betz, S. H. Maron, Journ. Amer. Chem. Soc., 72, 1445, 1950.
19. O. Walker a. J. Weiss, Trans. Farad. Soc., 31, 1011, 1935; Н. П. Туров и Е. М. Скобец, Журн. физ. химии, 24, 694, 1950; А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, 1952, стр. 47.
20. T. Schibata a. F. Murata, Journ. of Science of the Hirasima University, 7, 91, 1937.
21. В. М. Кудрявцева, Изв. АН СССР, сер. физ., 5, 131, 1941.
22. Н. А. Изгарышев и С. С. Беркман, Вестн. Ломоносовского физ.-хим. общества, 2, вып. 1, 41, 1921.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЗАЩИТА ДУРАЛЮМИНА

В. В. Герасимов и И. Л. Розенфельд

Возможность электрохимической защиты дуралюмина была показана Г. В. Акимовым [1]. Визуальные наблюдения показали, что пластина дуралюмина длиной 4 *м*, защищенная цинковыми полосами, укрепленными на концах пластины, не имела коррозионных поражений после испытаний в морской воде. Однако и Г. В. Акимов и другие авторы [2—4] указывают, что при электрохимической защите дуралюмина может иметь место увеличение скорости коррозии (явление перезащиты).

Целью настоящей работы является исследование влияния электрохимической защиты на величину коррозионных потерь дуралюмина и глубину коррозионных поражений.

Для испытаний брался листовой дуралюмин Д16 толщиной 1,0 *мм*, плакированный алюминием.

В связи с тем, что при длительной эксплуатации плакировка может нарушаться, нами, наряду с плакированным дуралюмином, испытывались образцы, на которых толщина плакировки уменьшалась на 5% (с 4 до 2 μ) травлением в щелочи. Площадь образцов была 50 *см*². Коррозионные потери определялись весовым методом со снятием продуктов коррозии. Время испытаний длилось 6 суток. Глубина коррозионных поражений определялась на профилографе и двойным микроскопом Линника. Кроме этого, измерялся электродный потенциал дуралюмина, исследовалась кинетика катодного процесса и определялось число активных участков на поверхности дуралюмина.

Скорости коррозии и глубина коррозионных поражений дуралюмина при различных плотностях защитного тока представлены на рис. 1. Из рис. 1 следует, что с увеличением плотности защитного тока коррозионные потери увеличиваются.

Однако с наложением защитного тока меняется и характер коррозии. Без защиты коррозия носит язвенный характер, глубина язв 15—17 μ. При наложении защитного тока — 2—6 μA/*см*² коррозия становится более равномерной. Глубина коррозионных поражений не превышает 2,5—3,5 μ. При увеличении плотности защитного тока до 12 μA/*см*² глубина коррозионных поражений начинает возрастать, достигая 5 μ.

При эксплуатации конструкции из дуралюмина подвергаются воздействию перемешиваемой морской воды. Влияние скорости перемешивания электролита на скорость коррозии и глубину коррозионных поражений дуралюмина при плотности защитного тока 5,5 μA/*см*² представлено на рис. 2. С увеличением интенсивности перемешивания (число оборотов мешалки менялось от 0 до 1000 об/мин.) коррозионные потери возрастают на травленых ($\delta_{пл} = 2\mu$) образцах в большей степени, чем на нормально плакированных. Глубина коррозионных поражений на плакированных образцах с увеличением числа оборотов мешалки меняется мало (от 2,0 до 3,0 μ).

На травленом дуралюмине с увеличением интенсивности перемешивания глубина коррозионных поражений растет. При скорости мешалки свыше 500 об/мин. имеет место неравномерная коррозия с глубиной язв 14—24 μ.

Образец Д16	Скорость мешалки, об/мин.	Плотность защитного тока, $\mu A/cm^2$	Потенциал по нормальн. водородному электроду, V	Число активных мест в поле микроскопа, ×315	Образец Д16	Скорость мешалки, об/мин.	Плотность защитного тока, $\mu A/cm^2$	Потенциал по нормальн. водородному электроду, V	Число активных мест в поле микроскопа, ×315
Плакиров.	0	0	—0,45	3—5	Травлен.	0	12,2	—0,97	35—40
»	0	5,5	—0,92	8—13	»	0	5,5	—0,92	25—30
»	100	5,5	—0,85		»	100	5,5	—0,85	
»	500	5,5	—0,73		»	500	5,5	—0,61	
»	750	5,5	—0,63		»	750	5,5	—0,48	
»	1000	5,5	—0,56	25—35	»	1000	5,5	—0,45	40—45
»	0	12,2	—0,97	35—40	»	0	0	—0,45	15—20

Рассмотрим механизм действия электрохимической защиты на плакированный дурмалюмин.

Без наложения защитного тока коррозионный процесс идет на участках поверхности, где нарушена защитная окисная пленка. Образующаяся на местных катодах щелочь способствует разрушению защитной пленки на участках, прилегающих к местным катодам. В силу этого коррозия имеет язвенный характер.

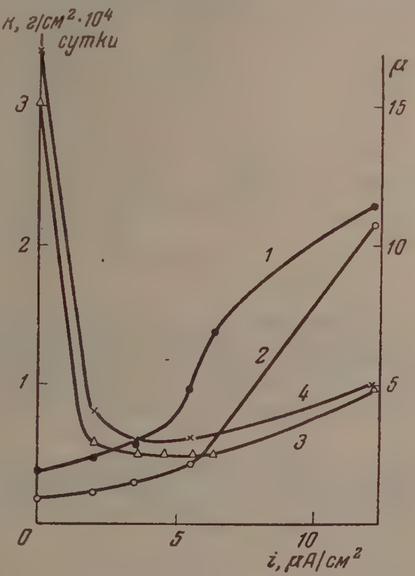


Рис. 1. Зависимость скорости коррозии и глубины коррозионных поражений дуралюмина от плотности защитного тока (за сутки). *1* — скорость коррозии травленого дуралюмина ($\delta_{пл} = 2\mu$); *2* — скорость коррозии плакированного дуралюмина ($\delta_{пл} = 4\ \mu$); *3* — глубина проникания коррозии травленого дуралюмина; *4* — глубина проникания коррозии плакированного дуралюмина

Число активных участков на поверхности плакированного дуралюмина, меньше, чем на поверхности травленого (см. таблицу), это и объясняет большую скорость коррозии травленого дуралюмина по сравнению с плакированным. Число активных участков определялось по числу корольков меди, высадившихся на поверхности металла при катодной поляризации в течение 6 мин. с плотностью тока 5 mA/cm^2 в однонормальном растворе сернокислой меди При наложении защитного тока катодный процесс может протекать не только на участках с нарушенной защитной пленкой, но и, как показали Г. В. Акимов и Е. Н. Палеолог [5], на участках защитной пленки, имеющих толщину 50—100 Å. Образующиеся при этом ионы гидроксила вызывают разрушение защитной пленки, что приводит к появлению значительного числа новых местных элементов. Работа этих элементов будет, однако, в некоторой степени заторможена вследствие смещения электродного потенциала дуралюмина в отрицательную сторону. Каждый местный коррозионный элемент работает менее активно, и глубина поражений поэтому уменьшается.

Однако ввиду того, что число микропар, возникающих вследствие разрушения защитной пленки при подщелачивании приэлектродного слоя увеличивается, общие коррозионные потери дуралюмина возрастают.

С дальнейшим увеличением плотности защитного тока свыше 5,0 μ А/$см^2$ катодный процесс начинает идти с водородной деполяризацией (рис. 3). Электродный потенциал дуралюмина смещается в отрицательную сторону очень мало (значительно меньше, чем в области предельного диффузионного тока), и эффективность работы микроэлементов с ростом защитного тока остается практически постоянной. Коррозионные потери, вызванные появлением новых микропар из-за разрушения защитной пленки вследствие подщелачивания приэлектродного пространства раствора, пропорциональны защитному току, и общие коррозионные потери резко возрастают.

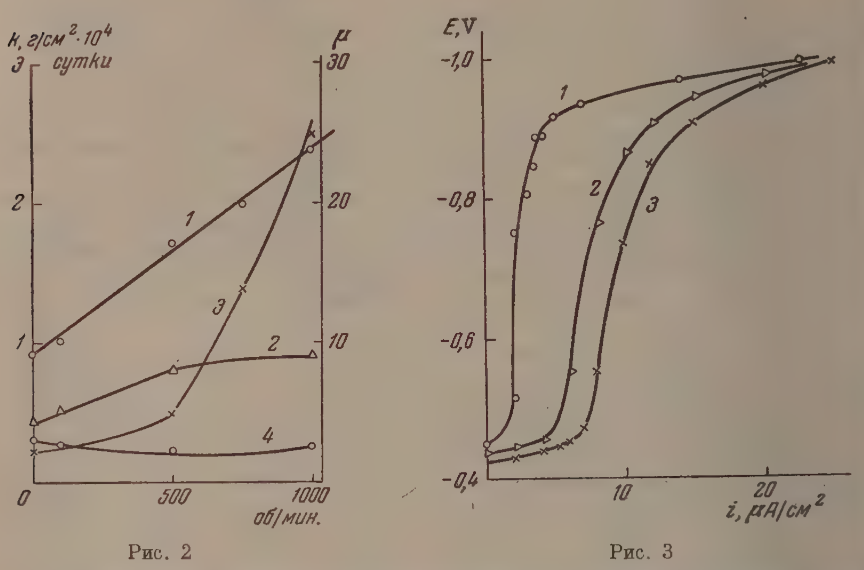


Рис. 2

Рис. 3

Рис. 2. Зависимость скорости коррозии и глубины коррозионных поражений дуралюмина при защитной плотности тока 5,5 μ А/$см^2$ от интенсивности перемешивания электролита (за сутки). *1* — скорость коррозии травленого дуралюмина ($\delta_{пл} = 2\mu$); *2* — скорость коррозии плакированного дуралюмина ($\delta_{пл} = 4\mu$); *3* — глубина проникания коррозии травленого дуралюмина; *4* — глубина проникания коррозии плакированного дуралюмина

Рис. 3. Катодные поляризационные кривые дуралюмина в 1,5% NaCl. *1* — неразмешиваемый электролит; травленый и плакированный дуралюмин; *2* — плакированный дуралюмин, 1000 об/мин. мешалки; *3* — травленый дуралюмин, 1000 об/мин. мешалки

Глубина коррозионных поражений меняется с ростом тока уже незначительно, оставаясь все же в три раза меньшей, чем на незащищенном дуралюмине. Увеличение площади анодных участков на поверхности дуралюмина, с одной стороны, и торможение работы микропар вследствие катодной поляризации, с другой стороны, приводят к тому, что коррозия становится более равномерной. При больших плотностях защитного тока (12 μА/$см^2$) за счет сильного подщелачивания электролита в приэлектродном пространстве защитная пленка на плакированном дуралюмине разрушается в значительной степени, и число активных участков на травленом и плакированном дуралюмине становится примерно равным (см. таблицу). Это обстоятельство, а также то, что в неперемешиваемом электролите электродный потенциал при наложении равного защитного тока и на плакированном, и на травленом дуралюмине смещается в отрицательную сторону на одинаковую величину, приводят к тому, что скорости корро-

зии плакированного и травленого дуралюмина становятся приблизительно равными.

Перемешивание электролита увеличивает скорость катодного процесса. При постоянной плотности защитного тока с увеличением интенсивности перемешивания электродный потенциал дуралюмина смещается в положительную сторону (см. таблицу), что обусловливает усиление работы местных коррозионных элементов и увеличение коррозионных потерь. При снижении электродного потенциала ниже —0,55,— 0,6 V (по нормальному водородному электроду [см. таблицу]) работа местных коррозионных элементов усиливается до такой степени, что приводит к образованию язв, например, в случае травленого дуралюмина при защитном токе 5,5μ A/*см*² и скорости размешивания 750, 1000 об/мин. Потенциал плакированного дуралюмина при всех скоростях перемешивания остается выше —0,55 V, и образования язв не наблюдается.

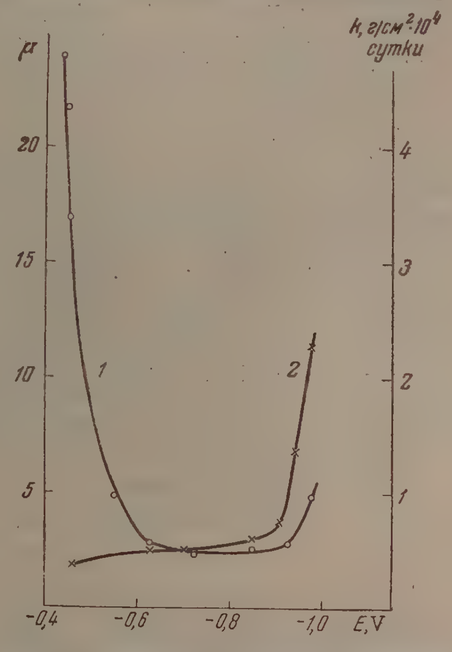


Рис. 4. Зависимость глубины проникания и скорости коррозии травленого дуралюмина от величины его электродного потенциала (за сутки). *1* — глубина проникания коррозии, *2* — скорость коррозии

Исследование кинетики катодного процесса показало, что при интенсивном перемешивании электролита (1000 об/мин.) при плотности катодного тока меньше 20μA/*см*² потенциал травленого дуралюмина более положителен, чем плакированного (рис. 3). При этом следует обратить внимание на то, что предельный диффузионный ток в данном случае зависит от состояния поверхности.

Сравнение диаметра медных корольков, высадившихся на активных участках, с расстоянием между соседними корольками показывает, что площадь активных участков мала по сравнению с геометрическими размерами образца, и расстояния между ними больше их диаметра. Поэтому объемы электролита, через которые совершается диффузия кислорода к местным катодам (диффузионные конусы), отстоят на значительном расстоянии друг от друга, и увеличение площади активных участков местных катодов на травленом дуралюмине понижает истинную плотность катодного тока и соответственно облагораживает потенциал дуралюмина (рис. 3).

На рис. 4 представлены зависимости скорости коррозии и глубины поражения травленого дуралюмина от электродного потенциала. Из рис. 4 следует, что при электрохимической защите дуралюмина следует доводить его потенциал до —0,6; —0,85 V (по нормальному водородному электроду), что в неразмешиваемом электролите соответствует плотности защитного тока 2—3 μA/*см*². При этих потенциалах глубина поражений уменьшается в 5—6 раз, а коррозионные потери возрастают лишь в 1,5 раза. При потенциалах меньше —0,6 V имеет место сильная язвенная коррозия, при потенциалах свыше —0,85 V резко возрастают коррозионные потери и несколько увеличивается глубина проникновения коррозии.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано влияние величины защитного тока на скорость и глубину проникновения коррозии плакированного дуралюмина и дуралюмина с искусственно уменьшенной толщиной плакирующего слоя (с 4 до 2 μ) в спокойном и размешиваемом 1,5% NaCl.

2. Установлено, что при катодной поляризации дуралюмина с плотностью тока 2—3 μA/*см*^{2} скорость коррозии увеличивается в 1,5 раза, а глубина коррозионных поражений уменьшается в 5—6 раз.

3. Исследована кинетика катодного процесса на плакированном ($\delta_{пл} = 4\ \mu$) и травленом ($\delta_{пл} = 2\ \mu$) дуралюмине в спокойном и перемешиваемом электролите (1,5% NaCl).

4. Показано, что в размешиваемом электролите предельный диффузионный ток зависит от состояния поверхности дуралюмина, что объясняется различной величиной поверхности, на которой протекает катодный процесс ионизации кислорода.

5. Электрохимическая защита дуралюмина возможна только при определенном режиме. Потенциал защищаемого дуралюмина следует поддерживать в интервале —0,6 ÷ —0,8 V (по нормальному водородному электроду). При этих условиях глубина проникновения коррозии уменьшается в 5—6 раз, коррозия становится более равномерной, возрастая всего в 1,5 раза. При увеличении защитного потенциала до 1,0 V возможна перезащита дуралюмина. При этом коррозионные потери возрастают в 6 раз, а глубина проникновения коррозии уменьшается всего в 2,5 раза.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
29. IX. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Акимов, Труды ЦАГИ, вып. 70, 1931.
2. Н. Д. Томашов, Защита металлических конструкций протекторами, Гос. изд-во оборонной промышленности, М., 1940.
3. J. T. Crennell, Chem. a. Ind., 8, 204, 1954.
4. W. Thury, Werkstoff u. Korrosion, вып. 3, 84, 1954.
5. Г. В. Акимов и Е. Н. Палеолог, ДАН, 51, 291, 1946.

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ВТОРОГО РОДА И КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

VII. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ СИСТЕМЫ НИТРОБЕНЗОЛ — ГЕКСАН В КРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

В. К. Семенченко и М. Азимов

Одним из авторов [1—4] была предложена теория, согласно которой иэлектрическая проницаемость двойных жидких систем в критической бласти проходит через максимум. Действительно, критическая точка юбой системы определяется двумя уравнениями:

$$\left(\frac{\partial X_i}{\partial x_i}\right)_{X_j} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 X_i}{\partial x_i^2}\right)_{X_j} = 0, \qquad (1)$$

линия ложных критических точек уравнением

$$\left(\frac{\partial^2 X_i}{\partial x_i^2}\right)_{X_j} = 0,$$

ри наличии дополнительного неравенства, указывающего на устойчивость истемы:

$$\left(\frac{\partial X_i}{\partial x_i}\right)_{X_j} \neq 0,$$

де $X_i = T$, p, **E**, **H**, μ — обобщенные силы, $x_i = S$, V, **D**, **B**, c — обобщенные координаты (T — температура, p — давление, **E** — напряженность лектрического поля, **H** — напряженность магнитного поля, μ — химичекий потенциал и S — энтропия, V — объем, **D** — вектор электрической ндукции, **B** — вектор магнитной индукции, c — концентрация).

Таким образом для диэлектриков ($X = \mathbf{E}$, $x = \mathbf{D}$) получаем такие словия, определяющие критическую точку

$$\left(\frac{\partial \mathbf{E}}{\partial \mathbf{D}}\right)_{p,T} = \frac{1}{\varepsilon} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial \mathbf{D}^2}\right)_{p,T} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{D}}\left(\frac{1}{\varepsilon}\right) = 0, \qquad (2)$$

условия для линии ложных критических точек

$$\left(\frac{\partial \mathbf{E}}{\partial \mathbf{D}}\right)_{p,T} = \frac{1}{\varepsilon} \neq 0, \quad \left(\frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial \mathbf{D}^2}\right)_{p,T} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{D}}\left(\frac{1}{\varepsilon}\right) = 0. \qquad (3)$$

з уравнений (2) и (3) следует, что диэлектрическая проницаемость олжна проходить в критической точке через максимум, стремящийся бесконечности, а в ложных критических точках — через конечные максимумы.

Чтобы проверить этот вывод, мы исследовали диэлектрическую проницаемость системы нитробензол — гексан, имеющую верхнюю критискую температуру растворения в критической области [5].

Следует отметить, что до последнего времени в литературе имелось ольшое число исследований, посвященных диэлектрической проницаеости жидкостей и растворов, но отсутствовали какие-либо данные о диэлектрической проницаемости в критической области расслаивания.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Определение диэлектрической проницаемости производилось по методу биений на длине волны $\lambda = 300$ *м* с относительной точностью до 0,5%.

Для исследования температурной зависимости диэлектрической проницаемости исследованных нами систем был изготовлен измерительный конденсатор (рис. 1) электроемкостью ~ 15 μF, состоявший из латунного цилиндра, в котором была выточена цилиндрическая полость. Дно (нижняя поверхность *9*) конденсатора явилось одним из его электродов. Другая обкладка конденсатора, представляющая собою латунный диск *8* диаметром ~ 22 *мм*, толщиной 2 *мм*, располагалась в этой полости, изолировалась при помощи стеклянной пластины *2*, закрепляемой муфтой *11*. Для осуществления электрического контакта в латунный диск *8* была ввинчена контактная ножка *1*. Пространство между электродами конденсатора *8* и *9* заполнялось исследуемой жидкостью при помощи каналов *3*, плотно закрывающихся посредством винтов. Расстояние между электродами конденсатора ~1 *мм*, объем пространства между электродами ~ 0,5 *см*^{3}.

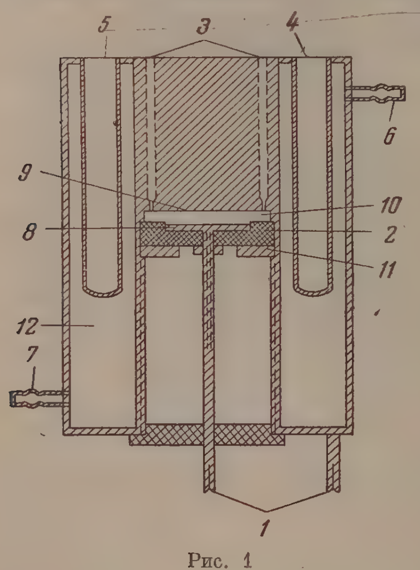


Рис. 1

Благодаря такому небольшому объему жидкости ее термостатирование не представляет больших затруднений. Для этой цели все вышеописанное устройство заключается в термостат *12*, представлявший собой полый латунный цилиндр диаметром ~72 *мм* и высотой ~ 85 *мм*, через который при помощи двух патрубков *6* и *7* беспрерывно циркулирует вода из термостата ТС - 15. Так как все устройство с конденсатором припаивалось к стенкам термостата, то второй контакт осуществлялся при помощи контактной ножки *1*, припаянной к корпусу термостата.

Для контроля температуры в термостате служили термометры, вставленные в карманы *4* и *5*. Размеры рабочей части конденсатора *10* подбирались такими, чтобы: 1) электроемкости исследуемой смеси целиком находились в интервале диапазона прибора; 2) исследуемая жидкость быстро и хорошо термостатировалась.

Для проверки измерительного конденсатора и расчета диэлектрической проницаемости мы прокалибровали его несколькими стандартными жидкостями, диэлектрическая проницаемость которых хорошо известна (бензол, хлорбензол, дихлорэтан, ацетон). Ввиду того, что степень чистоты стандартных жидкостей, применяемых для калибровки измерительного конденсатора, определяла точность последующих измерений, жидкости подвергались тщательной очистке и фракционированной перегонке. Показатели преломления, применявшиеся для исследования жидкости, измерялись рефрактометром Аббе с точностью $\pm$0,0002 при 20° С.

При определении температурной зависимости диэлектрической проницаемости исследуемой системы мы, так же как и в работах по определению теплоемкости [6] и вязкости [7], всегда шли от однофазного состояния к двухфазному. Температура исследуемой смеси, находящейся между пластинками конденсатора, поддерживалась с точностью $\pm$0,01° С при помощи термостата ТС-15. Температура изменялась медленно и выдержка при данной температуре была достаточно большой (~20 мин.), так что к моменту измерения температура исследуемой смеси и диэлектрическая проницаемость конденсатора приобретали установившиеся значения.

Измерение электроемкости исследуемой смеси производилось через каждые 1°С выше критической области, через — 0,5÷0,1°С вблизи критической области и через—0,05÷0,02°С в критической области.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Мы определяли температурную и концентрационную зависимость диэлектрической проницаемости системы нитробензол — гексан при следующих концентрациях: 7,20; 15,10; 23,00; 31,80; 42,70; 43,50; 44,50; 45,57; 47,08; 49,20; 50,60; 51,19; 53,84; 56,49; 62,00; 73,64; 89,00 мол.% нитробензола.

Таблица 1

Результаты измерений. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости системы нитробензол—гексан

7,20 мол. % нитробензола		15,10 мол. % нитробензола		23,00 мол. % нитробензола		31,80 мол. % нитробензола		42,70 мол. % нитробензола	
t°, C	ε	t°, C	ε	t°, C	ε	t°, C	ε	t°, C	ε
21,00	2,820	22,00	4,180	23,00	5,500	24,00	7,590	24,00	10,670
19,00	2,825	21,00	4,190	21,00	5,520	22,00	7,670	22,00	10,690
18,00	2,830	20,00	4,200	20,00	5,530	21,00	7,710	20,80	10,715
17,50	2,835	19,00	4,210	19,00	5,540	20,50	7,720	20,00	10,725
17,00	2,835	18,50	4,215	18,50	5,550	20,00	7,745	19,90	10,735
16,80	2,835	18,00	4,220	18,00	5,560	19,70	7,760	19,75	10,745
16,60	2,835	17,80	4,220	17,80	5,560	19,50	7,770	19,65	10,735
16,40	2,835	17,60	4,225	17,60	5,565	19,30	7,775	19,62	10,79
16,20	2,835	17,40	4,230	17,40	5,565	19,10	7,780	19,60	10,840
16,00	2,835	17,20	4,230	17,20	5,570	18,90	7,790	19,50	10,810
15,90	2,835	17,00	4,230	17,10	5,570	18,70	7,795	19,40	10,790
15,80	2,835	16,90	4,230	16,90	5,570	18,50	7,800	19,20	10,760
15,70	2,840	16,80	4,235	16,80	5,570	18,30	7,815	19,10	10,740
15,60	2,840	16,70	4,235	16,70	5,575	18,10	7,840		
15,50	2,840	16,60	4,235	16,60	5,575	18,00	7,855		
15,00	2,840	16,50	4,235	16,50	5,575	17,90	7,890		
14,50	2,840	16,00	4,240			17,70	7,855		
		15,80	4,240			17,40	7,840		
		15,50	4,245						

43,50 мол. % нитробензола		44,50 мол. % нитробензола		45,57 мол. % нитробензола		47,08 мол. % нитробензола		49,20 мол. % нитробензола	
t°, C	ε	t°, C	ε	t°, C	ε	t°, C	ε	t°, C	ε
25,00	10,670	25,00	10,930	25,00	11,190	26,00	11,810	23,00	12,130
23,00	10,760	24,00	10,950	23,00	11,240	24,00	11,880	22,00	12,150
21,00	10,860	23,00	11,000	21,00	11,310	22,00	11,950	21,00	12,200
20,50	10,880	22,00	11,040	20,50	11,330	21,00	12,000	20,70	12,210
20,00	10,070	21,00	11,070	20,00	11,350	20,50	12,030	20,50	12,220
19,80	10,950	20,70	11,090	19,80	11,380	20,20	12,050	20,30	12,230
19,70	10,960	20,50	11,100	19,70	11,400	20,00	12,060	20,20	12,240
19,60	10,980	20,35	11,110	19,60	11,430	19,80	12,090	20,10	12,250
19,55	11,050	20,20	11,120	19,55	11,480	19,75	12,150	20,00	12,260
19,50	11,100	20,10	11,130	19,52	11,520	19,70	12,250	19,90	12,270
19,45	11,140	20,00	11,140	19,50	11,570	19,64	12,400	19,80	12,280
19,40	11,12	19,90	11,150	19,45	11,620	19,60	12,380	19,70	12,290
19,30	11,100	19,80	11,170	19,42	11,700	19,50	12,350	19,60	12,350
19,10	11,070	19,75	11,190	19,30	11,660	19,30	12,330	19,55	12,450
19,00	11,050	19,70	11,240	19,20	11,620	19,50	12,310	19,52	12,530
		19,65	11,340	19,10	11,600			19,40	12,500
		19,60	11,440	19,00	11,570			19,30	12,490
		19,50	11,380					19,20	12,480
		19,40	11,350					19,10	12,460
		19,35	11,330					19,00	12,420
		19,30	11,310						
		19,10	11,280						

Таблица 1 *(продолжение)*

51,19 мол. %		53,84 мол. %		56,49 мол. %		62,00 мол. %		73,64 мол. %		89,00 мол. %	
$t°$, C	ε	$t°$, C	ε	$t°$, C	ε	$t°$, C	ε	$t°$, C	ε	$t°$, C	ε
23,00	12,95	25,00	13,46	24,00	14,180	24,00	15,750	23,00	20,000	25,00	25,280
21,00	13,05	22,00	13,64	23,00	14,290	22,00	15,870	21,00	21,120	23,00	25,490
20,50	13,07	21,00	13,70	21,00	14,330	21,00	15,940	20,00	20,190	21,00	25,740
20,00	13,09	20,00	13,76	20,50	14,360	20,00	16,000	19,50	20,225	20,00	25,850
19,50	13,12	19,50	13,80	20,00	14,380	19,50	16,030	19,00	20,265	19,50	25,910
19,40	13,13	19,20	13,83	19,70	14,405	19,20	16,070	18,80	20,280	19,00	26,000
19,30	13,15	19,00	13,85	19,50	14,420	19,00	16,080	18,70	20,300	18,70	26,055
19,25	13,21	18,90	13,87	19,30	14,440	18,90	16,095	18,60	20,315	18,50	25,080
19,20	13,37	18,80	13,88	19,10	14,450	18,80	16,120	18,50	20,320	18,30	26,105
19,10	13,48	18,70	13,90	19,00	14,455	18,75	16,150	18,40	20,330	18,10	26,140
19,04	13,52	18,60	13,96	18,90	14,460	18,70	16,130	18,30	20,340	17,90	26,180
18,90	13,50	18,50	14,05	18,80	14,470	18,60	16,100	18,20	20,345	17,70	26,200
18,70	13,48	18,40	14,12	18,70	14,480	18,50	16,100	18,00	20,350	17,50	26,245
18,30	13,45	18,30	14,21	18,60	14,490	18,40	16,100				
18,10	13,42	18,20	14,20	18,50	14,500	18,30	16,120				
		18,00	14,19	18,40	14,530	18,00	16,135				
		17,60	14,16	18,25	14,560						
				18,10	14,590						
				18,00	14,620						
				17,80	14,600						
				17,50	14,590						
				17,00	14,580						

Таблица 2

Смещение температуры, отвечающей максимуму диэлектрической проницаемости при изменении концентрации системы

Концентрация в мол. % нитробензола	31,80	42,70	43,50	44,50	45,57	47,08	49,20	51,19	53,84	56,49	62,00
Температура, отвечающая максимуму ε	17,90	19,60	19,45	19,60	19,42	19,64	19,52	19,04	18,30	18,00	18,70

На основании полученных нами результатов (табл. 1,2) можно утверждать, что диэлектрическая проницаемость системы нитробензолгексан при критических концентрациях итемпературах проходит через резко выраженные максимумы, величина и острота которых убывают по мере удаления от критической концентрации (рис. 2—6).

Аномальное возрастание ε в зависимости от температуры обнаруживалось при следующих концентрациях: 44,50; 45,57; 47,08, 49,20; 50,60; 51,19; 53,84 мол.% нитробензола.

Наибольший эффект возрастания диэлектрической проницаемости от того значения диэлектрической проницаемости, которое получилось бы в случае ее линейного хода, обнаруживался при концентрации около 45,57 мол.% нитробензола, при $\approx$19,65° С и составлял около 34%.

Величина максимумов диэлектрической проницаемости уменьшается при следующих концентрациях, удаленных от критической: начиная от концентрации 43,50 и 56,49 мол.% нитробензола.

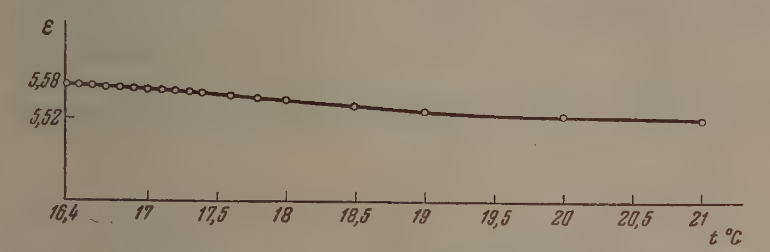


Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости системы нитробензол — гексан (23 мол. % нитробензола)

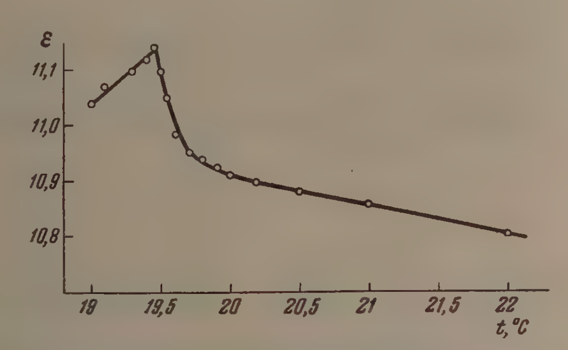


Рис. 3. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости системы нитробензол — гексан (43,50 мол. % нитробензола)

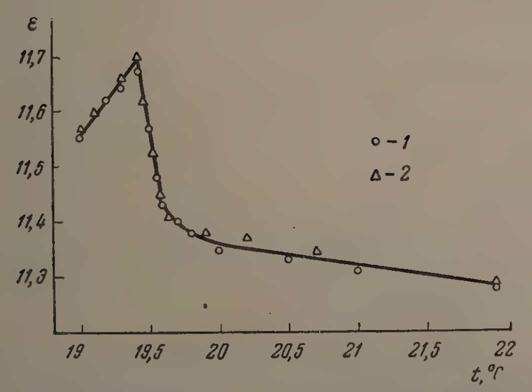


Рис. 4. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости системы нитробензол — гексан (45,57 мол. % нитробензола). *1* — первый опыт; *2* — повторный опыт

Максимумы диэлектрической проницаемости исчезают при концентрации 23 и 73,64 мол. % нитробензола.

При дальнейшем уменьшении концентрации нитробензола кривые $\varepsilon = f(t)$ являются почти линейными функциями температуры, т. е. $d\varepsilon/dt \approx \text{const}$.

Изменение ε в зависимости от температуры для критической области концентрации может быть разбито на три области:

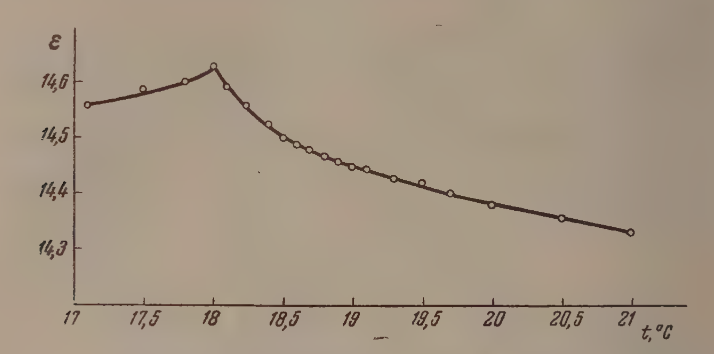


Рис. 5. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости системы нитробензол — гексан (56,49 мол. % нитробензола)

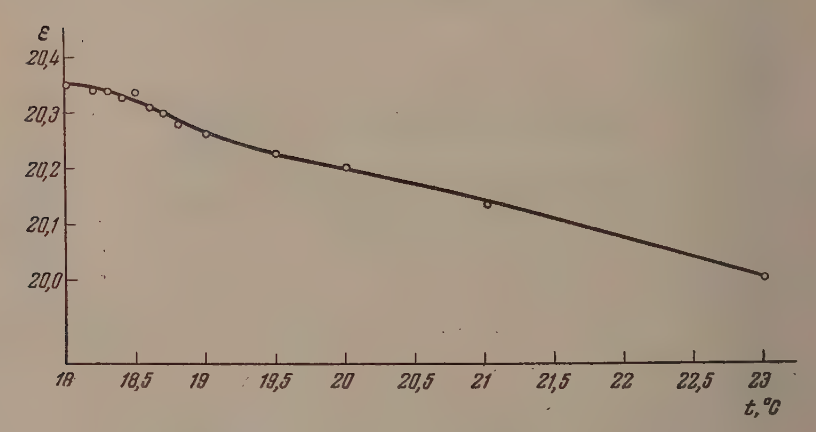


Рис. 6. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости системы нитробензол — гексан (73,64 мол.% нитробензола)

а) нормальную область, где ε почти линейно зависит от температуры, т. е. $d\varepsilon/dt \approx \text{const}$;

б) предкритическую область, охватывающую 0,5÷1° С, где ε возрастает в зависимости от температуры по более сложному закону;

в) собственно-критическую область, охватывающую 0,1÷0,2° С, где ε резко возрастает при незначительном изменении температуры (0,05°÷0,02° С) и проходит через максимум.

Зависимость эффекта возрастания диэлектрической проницаемости систем от концентрации показывает, что кривая $\varepsilon = f(c)$ также проходит через максимум, соответствующий критической концентрации (рис. 7).

Интервал температуры, в котором обнаруживался эффект возрастания диэлектрической проницаемости, составляет около 0,6° С, причем этот интервал температуры изменяется с изменением концентрации системы.

При исследовании диэлектрической проницаемости при различных концентрациях одновременно с изменением величины и остроты максимумов диэлектрической проницаемости изменяются температуры, соответствующие этим максимумам.

Кривые, для которых температуры максимумов диэлектрической проницаемости систем отложены как функции концентрации, при критической концентрации проходят через максимум и напоминают по форме кривые растворимости, построенные по температурам исчезновения мениска (табл. 2, рис. 8). Форма этих кривых отражает те процессы, которые имеют место при растворении и объясняется ими. Интервал температуры и интервал концентрации, в которых обнаруживались максимумы диэлектрической проницаемости, составлял около

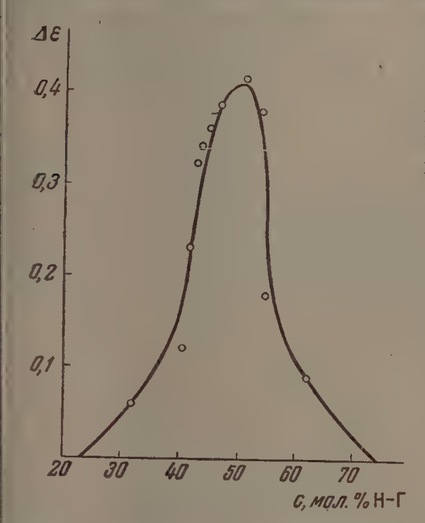


Рис. 7. Зависимость величины максимума диэлектрической проницаемости от концентрации системы

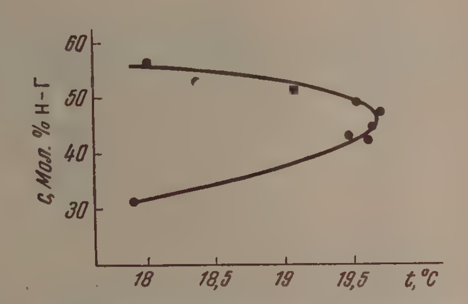


Рис. 8. Смещение температуры, отвечающей максимуму диэлектрической проницаемости, при изменении концентрации системы

$$t^\circ \approx 17{,}90\,^\circ\mathrm{C} \sim 19{,}65\,^\circ\mathrm{C}\ (\Delta t^\circ \approx 1{,}75\,^\circ\mathrm{C})$$

$$c \approx 32{,}00 \sim 55{,}00 \text{ мол. \% нитробензола; } (\Delta c = 23 \text{ мол. \%}).$$

Кривая зависимости диэлектрической проницаемости от концентрации идет ниже аддитивной (линейной) зависимости, соответствующей положительным отклонением от идеальности раствора, что объясняется характером молекулярных связей, приводящих к упорядочению структуры раствора (рис. 9).

СРАВНЕНИЕ С РЕЗУЛЬТАТАМИ ДРУГИХ ИССЛЕДОВАТЕЛЕЙ

Теплоемкость системы нитробензол — гексан была изучена В. К. Семенченко и В. П. Скриповым [6], а вязкость В. К. Семенченко и Е. Л. Зориной [7].

Исследование теплоемкости и вязкости систем нитробензол — гексан при разных концентрациях показали, что теплоемкость C_p и вязкость η при критических концентрациях и при критических температурах проходят через резко выраженные максимумы, величина и острота которых быстро уменьшаются с изменением концентрации системы и соответственно смещается температура максимумов.

Исследование диэлектрической проницаемости системы нитробензол — гексан показали, что диэлектрическая проницаемость системы нитробензол — гексан ведет себя подобно теплоемкости и вязкости, давая ясно выраженные максимумы в критической точке и вблизи нее.

Различие в поведении диэлектрической проницаемости, теплоемкости и вязкости системы нитробензол — гексан заключается в том, что концентрационный интервал, в котором обнаруживались максимумы диэлектрической проницаемости больше, чем концентрационный интервал, в котором обнаруживались максимумы теплоемкости и вязкости,

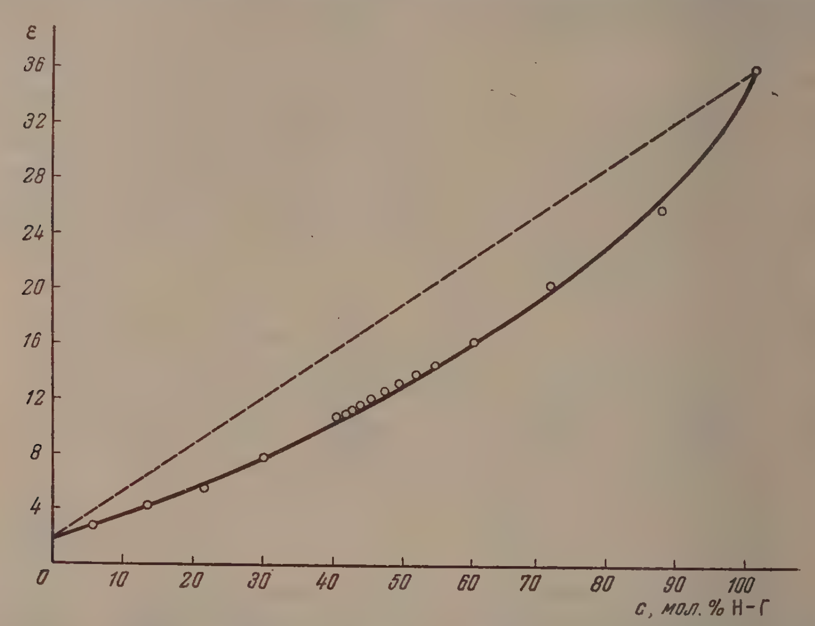


Рис. 9. Концентрационная зависимость диэлектрической проницаемости

т. е. максимумы диэлектрической проницаемости при удалении от критической концентрации в ту или иную сторону затухают гораздо медленнее, чем максимумы теплоемкости и вязкости.

ВЫВОДЫ

1. Диэлектрическая проницаемость системы нитробензол — гексан при критических концентрациях и температурах действительно проходит через ясно выраженный максимум, величина и острота которого убывают по мере удаления от критической концентрации, как это и вытекает из теории обобщенных критических явлений.

2. Исследования теплоемкости и вязкости системы нитробензол — гексан в критической области показали, что теплоемкость и вязкость при критических концентрациях и температурах проходят через резко выраженные максимумы, величина и острота которых убывают по мере удаления от критической концентрации подобно максимумам диэлектрической проницаемости.

3. С изменением концентрации систем температура, соответствующая максимуму диэлектрической проницаемости, смещается как температура, соответствующая максимуму теплоемкости и вязкости.

4. Ход кривых $\varepsilon = f(t)$ подобен ходу кривых температурной зависимости теплоемкости и вязкости.

5. Концентрационный интервал, в котором обнаруживались максимумы ε, и смещение температур, отвечающее максимуму ε, указывают на существование критической области, имеющей конечную протяженность как в отношении температур, так и концентраций.

6. ε, C_p и η системы нитробензол — гексан в критической области ведут себя совершенно аналогично, но температурный и концентрационный интервал аномального поведения ε превышает соответствующие интервалы для C_p и η.

7. Полученные результаты, так же как и данные по исследованию теплоемкости и вязкости системы нитробензол — гексан в критической области, подтверждают представление о тождественности фазовых переходов второго рода и критических явлений.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 7. X. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Семенченко, Журн. физ. химии, 21, 1461, 1947.
2. В. К. Семенченко, Вест. МГУ, 8, 11, 103, 1948.
3. В. К. Семенченко, Журн. физ. химии, 26, 1337, 1952.
4. В. К. Семенченко, ДАН, 92, 625, 1953.
5. В. К. Семенченко и М. Азимов, Журн. физ. химии, 29, 1342, 1955.
6. В. К. Семенченко и В. П. Скрипов, Журн. физ. химии, 25, 362, 1951.
7. В. К. Семенченко и Е. Л. Зорина, Журн. физ. химии, 26, 510, 1952.

АДСОРБЦИОННЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Б. С. Гуренков

Советские электрохимики первыми обратились к систематическому изучению разностей потенциалов на свободной поверхности растворов. Сопоставляя электрические измерения с вычислениями адсорбции растворенного вещества по Гиббсу, А. Н. Фрумкин и его сотрудники [1] установили ряд закономерностей, проливающих свет как на строение поверхностных слоев, так и на структуру отдельных молекул.

Особого внимания заслуживает наблюдаемый во многих случаях параллелизм между потенциалами на границе раствор/газ и адсорбционными потенциалами на границе между раствором и ртутью, которые могут быть определены из сдвига максимума электрокапиллярных кривых при переходе от поверхностно-неактивных к поверхностно-активным растворам [2].

Однако упомянутое сходство адсорбционных потенциалов на границах раствор/газ и раствор/металл, вообще говоря, не переходит в количественное совпадение. Переход от соприкосновения с газообразной к соприкосновению с металлической фазой в ряде случаев приводит к существенным изменениям величины адсорбционного потенциала. Для количественного сопоставления значений этих потенциалов в случае концентрированных растворов электролитов целесообразно использовать зависимость величины адсорбционного потенциала ψ от логарифма средней активности $\lg a_{\pm}$ (или, при не слишком высоких концентрациях, логарифма концентрации $\lg c$) ионов в растворе. Определение углового коэффициента $d\psi/d \lg a_{\pm}$, как впервые показали О. А. Есин и Б. Ф. Марков [3], является к тому же удобным методом количественной проверки справедливости теории двойного электрического слоя. Проверка эта показала неполноту теории Штерна и необходимость учета точечной природы иона [4].

В настоящей работе были измерены адсорбционные потенциалы растворов соляной, бромистоводородной и серной кислот на их свободной поверхности и на поверхности раздела с ртутью.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Для измерения скачков потенциалов на границе растворов с воздухом был использован метод вертикальной струи [5]. Сущность метода и схема установки поясняются рис. 1. Из резервуара, не показанного на рис. 1, по длинной трубке *1*, которая заканчивалась капилляром, поступал 0,01 *N* KCl. В дальнейшем этот раствор будет называться стандартным. Сплошная струя стандартного раствора разбивалась на мельчайшие капли на некотором расстоянии от конца капилляра. Благодаря этому достигалось непрерывное обновление поверхности струи, удаление с этой поверхности посторонних электростатических зарядов и постоянство разности потенциалов на границе между стандартным раствором и воздухом. По выходе из капилляра жидкость проходила по оси стеклянной цилиндрической трубки *2*, впаянной в дно чашечки *3*. Исследуемый раствор кислоты поступал из воронки *4* в чашечку *3*, наполняя ее до выступающего конца впаянной полой трубки *2* и стекал по стенкам последней. В результате поверхность исследуемого раствора также обновлялась, и скачок потенциала на этой поверхности принимал устойчивое значение. Стандартный раствор через промежуточную склянку *5* соединялся с децинормальным каломельным электродом *6*, а последний — с одним из бинантов электрометра (не показанного на рис. 1), другой же бинант отводился к земле.

Исследуемый раствор кислоты HX с содержанием *M* молей на 1 *кг* H_2O соединялся с водородным электродом 7 в том же растворе. Таким образом составлялась следующая цепь:

$$\mathrm{Hg} \mid \mathrm{Hg_2Cl_2},\ 0{,}1\ N\ \mathrm{KCl} \mid 0{,}01\ N\ \mathrm{KCl} \mid \text{воздух} \mid M\ \mathrm{HX}, \mid \mathrm{Pt, H_2}. \qquad (I)$$

В случае опытов с концентрированными растворами галоидоводородных кислот, особенно HCl, обладающих заметной упругостью паров кислоты, можно было опасаться растворения паров кислоты в поверхностном слое струи стандартного раствора и изменения поверхностного скачка потенциала. Для проверки этого предположения были проведены контрольные опыты, в которых раствор 0,01 N KCl заменялся на 0,1N или 0,5 N KOH. В щелочном растворе попадание небольших количеств HCl могло вызвать лишь появление следов KCl, практически не оказывающих влияния на поверхностный скачок потенциала. Опыты эти, однако, привели к тем же значениям поверхностных скачков потенциала на границе раствор HX/воздух, что и опыты, в которых использовался нейтральный раствор 0,01 N KCl. Таким образом попадание паров галоидоводородных кислот не влияло на поверхностный скачок потенциала стандартного раствора.

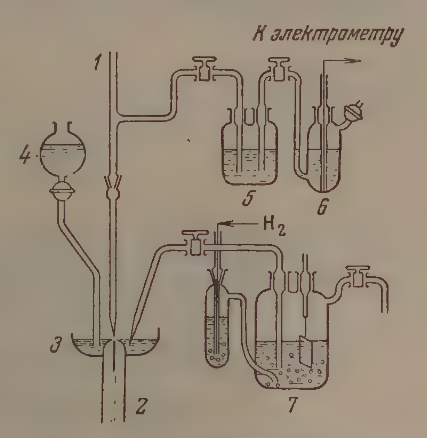


Рис. 1. Схема установки для измерения адсорбционных потенциалов на границе раствор/газ

Вся установка подвергалась надлежащей электростатической защите. Измерения производились при температуре 25±1° С. Чувствительность электрометра составляла 0,3 mV на 1 *мм* шкалы.

Адсорбционные потенциалы кислот на поверхности раздела со ртутью рассчитывались из потенциала электрокапиллярного максимума. В основу электрокапиллярных измерений был положен метод Гуи (рис. 2). Капилляр *1* капиллярного электрометра, не изображенного на рисунке, снабженный шлифом, вставлялся в ячейку *2*. Два остальных шлифа этой ячейки служили для соединения посредством стеклянных мостиков, наполненных тем же раствором, с двумя меньшими ячейками *3* и *4*. В ячейке *3* помещался водородный электрод. Электрод из гладкой платины в ячейке *4* являлся анодом при электролитической очистке исследуемого раствора в ячейке *1*. При этом поверхность ртути на дне ячейки *2* подвергалась катодной поляризации через впаянную проволочку *5*. Отвод *6* присоединялся к электролизеру для очистки раствора от следов кислорода пропусканием водорода.

За недостатком достаточно подробных и сходящихся данных в литературе по поверхностному натяжению соляной кислоты σ были выполнены измерения последнего в области концентраций от 2,37 до 15,4 M по

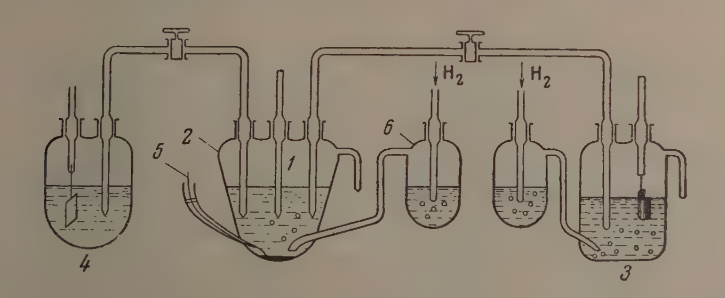


Рис. 2. Электролитическая ячейка для электрокапиллярных измерений

методу наибольшего давления газовых пузырьков. Измерения производились на приборе П. А. Ребиндера с горизонтальным манометром. Жидкостью сравнения служила дважды перегнанная вода. Температура 25°С поддерживалась водяным термостатом. Полученные данные собраны в табл. 1.

Таблица 1

Поверхностное натяжение σ на границе раствор HCl | воздух при 25° С

M (моли HCl на 1000 г H_2O)	σ дин·см	M (моли HCl на 1000 г H_2O)	σ дин·см
0	72,00	8,20	69,40
2,37	74,54	9,95	69,15
3,34	71,20	11,51	68,99
4,75	70,60	13,20	68,64
6,90	69,84	15,40	68,14

Применявшиеся кислоты очищались двукратной перегонкой под пониженным давлением. Растворы соляной кислоты с концентрацией выше 8 *M* готовились насыщением 20% кислоты газообразным хлористым водородом. Последний готовился разложением серной кислотой дважды перекристаллизованного и прокаленного при 700° С хлористого калия.

Ртуть для электрокапиллярных измерений тщательно очищалась обычными методами и дважды перегонялась в вакууме.

ВЫЧИСЛЕНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Чтобы выделить интересующие нас адсорбционные скачки потенциалов на границе с воздухом из результатов измерений цепи (I), измерялась разность потенциалов на концах аналогичной цепи в случае 0,01 *N* HCl. Комбинируя результаты этих измерений, получаем разность потенциалов на концах цепи:

$$\mathrm{Pt, H_2} \,|\, 0{,}01\, N\, \mathrm{HCl}, \,|\, \text{воздух} \,|\, M\, \mathrm{HX}, \,|\, \mathrm{H_2, Pt}, \qquad \text{(II)}$$

которую мы обозначим через E.

Обозначим, далее, через $\psi_м$ скачок потенциала на границе воздух /раствор, определяемый адсорбцией растворенного электролита, и через a_{H^+} активность ионов водорода. Тогда

$$E = \frac{RT}{F} \ln (a_{H^+})_{0,01} - \psi_{0,01} + \psi_м - \frac{RT}{F} \ln (a_{H^+})_м, \qquad (1)$$

где индексы м и 0,01 указывают молярность раствора, к которой относятся значения a_{H^+} и ψ. Из измерений А. Н. Фрумкина и сотрудников [1] следует, что в 0,01 *N* растворах неорганических электролитов, исключая наиболее поверхностно-активные, величина поверхностного скачка потенциала практически не зависит от природы электролита. Величину $\psi_{0,01}$ можно положить, следовательно, равной нулю с погрешностью, не превышающей нескольких милливольт.

Так как величины активности отдельных ионов в концентрированных растворах не могут быть определены, то величину a_{H^+} в уравнении (1) приходится заменить на среднюю активность ионов $a_{\pm}$. Такая замена вполне оправдана лишь для разбавленных растворов; ошибку, которую она вносит при более высоких концентрациях, невозможно определить. Однако ошибка эта имеет ту же величину в случае вычисления адсорбционных потенциалов на границе раствор/воздух и раствор/ртуть и не может поэтому сказаться на правильности решения основной задачи этой работы, заключавшейся в сопоставлении адсорбционных потенциалов, возникающих в этих двух случаях*. Входящую в уравнение (1) величину

* Обоснование для такого способа расчета величины ψ в случае границы раствор/ртуть, исходящее из несколько иных соображений, было недавно дано А. Н. Фрумкиным [15].

n $(a\pm)_{0,01}$, можно положить равной —0,12. Производя указанные подстаовки в уравнение (1), получаем

$$\psi_м = E + \frac{RT}{F} \ln (a_\pm)_м + 0{,}12. \quad (2)$$

Активности растворов соляной кислоты вычислены из коэффициентов ктивностей, найденных методом э. д. с. [6].

Принятые в этой работе значения коэффициентов активности растворов HBr были олучены графической интерполяцией данных Льюиса и Рендала [7] для более концентрированных растворов (с исключением первой точки) и данных для растворов с конентрацией ниже 3 M, заимствованных из монографии Харнеда и Оуэна [8] и сведены табл. 2. Принимая во внимание способ их получения, данные эти не могут претендовать на большую очность.

Таблица 2

Логарифмы коэффициентов активностей бромистоводородной кислоты

M	lg γ	M	lg γ
1,00	—0,066	7,00	0,880
2,00	+0,070	8,00	1,040
3,00	0,230	9,00	1,200
4,00	0,392	10,00	1,360
5,00	0,556	11,00	1,532
6,00	0,720		

Адсорбционный потенциал на границе ртуть | аствор находился из разности потенциалов $\varphi_м$ на онцах цепи: $Hg \mid HX, M \mid H_2,Pt$, в которой ртуть ыла поляризована до потенциала, соответствуощего максимальному значению пограничного атяжения на границе ртуть | раствор.

Из определений положения электрокапилярного максимума и потенциала капельюго электрода в разбавленных растворах юверхностно-неактивных электролитов слеует, что точка нулевого заряда ртути в отутствие адсорбционных скачков потенциала лежит при —0,473 V относительно нормальюго каломельного электрода [9], т. е. при —),19 V относительно нормального водородного электрода. Точка нулевого аряда ртути в растворе HX (концентрации M) лежит, следовательно, іри потенциале, равном $\psi_м$ —0,19 V относительно нормального водоюдного электрода, откуда

$$\varphi_м = \psi_м - 0{,}19 - \frac{RT}{F} \ln (a_{H^+})_м \quad (3)$$

или, заменяя и в этом случае активность ионов водорода на среднюю активность ионов кислоты *

$$\psi_м = \varphi_м + \frac{RT}{F} \ln (a_\pm)_м + 0{,}19. \quad (4)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 3 и 4 ψ-потенциалы, выраженные в вольтах, нанесены против югарифма средней активности ионов в растворах HCl и HBr. В растворе HCl адсорбционный потенциал на границе с ртутью во всей области иследованных концентраций имеет более отрицательное значение, чем на ранице с воздухом: разница составляет 80 mV при средних концентрациях и падает до 20 mV в наиболее концентрированных растворах.

Более сильное влияние природы соприкасающейся фазы можно проледить на диаграмме адсорбционных потенциалов бромистоводородной кислоты (рис. 4), которые примерно на 150 mV отрицательнее на границе о ртутью, чем на границе с воздухом. Однако и в этом случае те же значения адсорбционных потенциалов, что и на границе со ртутью, в растворах олее высокой концентрации возникают на воздушной границе.

* При сопоставлении найденных в этой работе значений со значениями, приведеными З. А. Иофа и А. Н. Фрумкиным [10, 11], необходимо иметь в виду, что З. А. Иофа А. Н. Фрумкин значение постоянной в правой части уравнения (4) принимали равым 0,22 (а не 0,19).

Полученные результаты показывают, что специфическое влияние поверхности ртути на возникновение адсорбционных потенциалов анионов не столь велико, как это часто принимается. В согласии с более ранними данными А. Н. Фрумкина [1] адсорбция анионов наблюдается и на границе с воздухом и, как это видно из характера зависимости величины ψ от активности, подчиняется закономерностям, близким к тем, которые на-

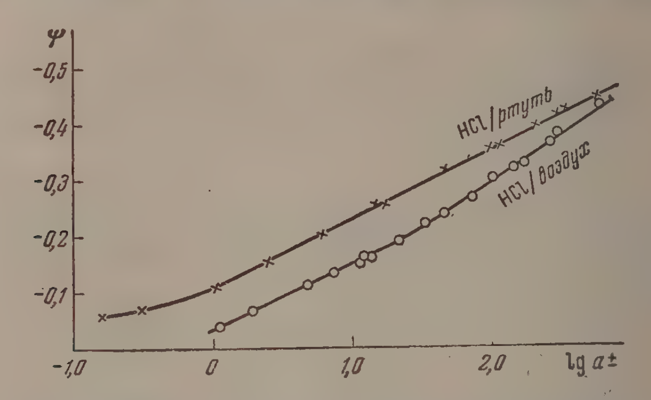


Рис. 3. Адсорбционные потенциалы ψ на границах раздела: раствор HCl | ртуть и раствор HCl | воздух в зависимости от логарифма средней активности ионов электролита

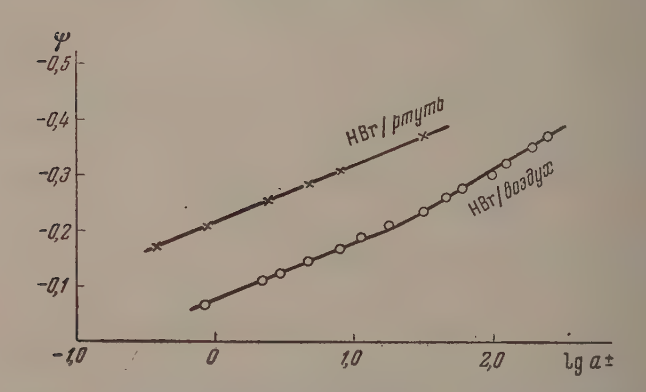


Рис. 4. Адсорбционные потенциалы на границах раздела: раствор HBr | ртуть и раствор HBr | воздух в зависимости от логарифма средней активности ионов электролита

блюдаются в случае границы с ртутью. Влияние поверхности ртути сказывается лишь в некотором усилении адсорбционного эффекта в случае иона хлора и в большей мере — брома. Особенно существенно, однако, что и на свободной поверхности растворов потенциалы адсорбции анионов достигают высоких значений — порядка 400—450 mV *.

* При рассмотрении значений адсорбционных потенциалов нужно иметь в виду, как уже указывалось выше, некоторый произвол в истолковании опытных данных, который вносится приравниванием величины активности иона водорода a_{H^+} средней активности ионов кислоты $a_{\pm}$. Приравнивание это предполагает, что активности ионов водорода и аниона одинаково изменяются при изменении концентрации. Однако если даже допустить, что активность аниона в растворах высокой концентрации, например при $M \geqslant 1$, совершенно не возрастает с концентрацией и что, следовательно, возрастание

Измерения разностей потенциалов на концах цепи (II) нами были выполнены также и для растворов H_2SO_4 в широкой области концентраций (до 82,75% концентрации). Однако ввиду неясности характера диссоциации молекулы H_2SO_4 в концентрированных растворах адсорбционные потенциалы в этом случае не вычислялись. Тем не менее можно провести относительное сопоставление адсорбционных потенциалов серной кислоты на границе с воздухом и на незаряженной ртутной поверхности, если найденные значения разностей потенциалов на концах цепи (II) сопоставить со значениями $\varphi_м$, т. е. потенциалами нулевого заряда ртути в растворах серной кислоты, измеренными относительно водородного электрода в том же растворе. Поскольку точка нулевого заряда ртути в отсутствие адсорбционных скачков потенциалов лежит при —0,19 V относительно нормального водородного электрода, то значения потенциалов максимума электрокапиллярной кривой должны быть увеличены на 0,19 V. С другой стороны, значения E потенциалов цепи (II), чтобы отнести их также к нормальному водородному электроду, следует увеличить на 0,12 V. Полученные таким образом значения $E' = E + 0,12$ и $\varphi'_м = \varphi_м + 0,19$ выражены графически на рис. 5 в зависимости от объемной концентрации (*моль/л*). В значения E' и $\varphi'_м$, в отличие от значений, приведенных на рис. 3 и 4, кроме адсорбционного скачка потенциала $\varphi_м$, входит еще разность потенциалов нормального водородного электрода и водородного электрода в кислоте концентрации M, поправку на которую в случае серной кислоты мы, как указано выше, не вводили. Значения для потенциалов нулевого заряда ртути в растворах H_2SO_4 взяты из измерений Н. В. Николаевой [12], а также из работы З. А. Иофа, Б. Устинского и Ф. Эйман [11]. Приведенные данные показывают, что в случае серной кислоты возникающие адсорбционные потенциалы на обеих незаряженных границах между собою близки.

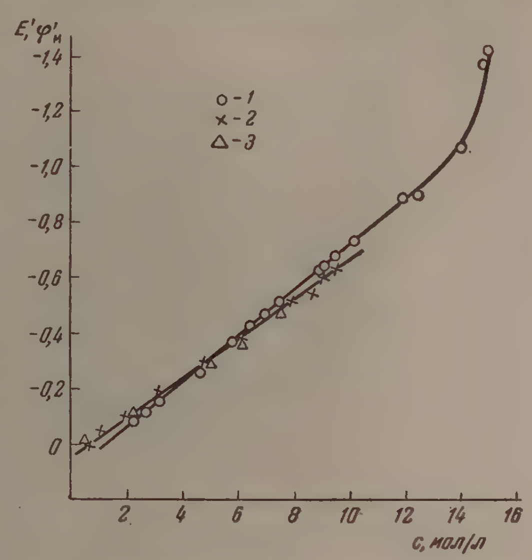


Рис. 5. Зависимость исправленных значений E и $\varphi_м$ от объемной концентрации H_2SO_4 (*моль/л*); *1* — значения $E' = E + 0,12$ из измерений цепи (II). Значения $\varphi'_м = \varphi_м + 0,19$; *2* — по данным [12]; *3* — по данным [11]

Чтобы разобраться в природе наблюденных электрических эффектов, обратимся к изотермам адсорбции кислот. Адсорбция вычислялась из адсорбционной формулы Гиббса

$$\Gamma = -\frac{\partial\sigma}{2RT\partial \ln a},$$

где σ — поверхностное натяжение раствора или пограничное натяжение ртуть | раствор в максимуме электрокапиллярной кривой, и выражалось

активности кислоты при увеличении концентрации происходит за счет возрастания активности одного только иона водорода (т. е. что a_{H^+} пропорционально $a_{\pm}^2$), то и в этом случае, как легко убедиться, адсорбционным потенциалам кислот на границе с воздухом придется приписать значения, доходящие до 300 mV.

графически в функции от логарифма средней активности ионов. Изотермы адсорбции приведены на рис. 6. Как видно, ход изотерм адсорбции кислот не совпадает с ходом кривых ψ-потенциалов. Между тем исследование адсорбционных потенциалов растворов органических поверхностно-активных веществ показывает, что в этом случае адсорбционные потенциалы обычно следуют за величинами адсорбции. Это различие связано в первую очередь с тем, что адсорбционные эффекты в настоящей работе наблюдались

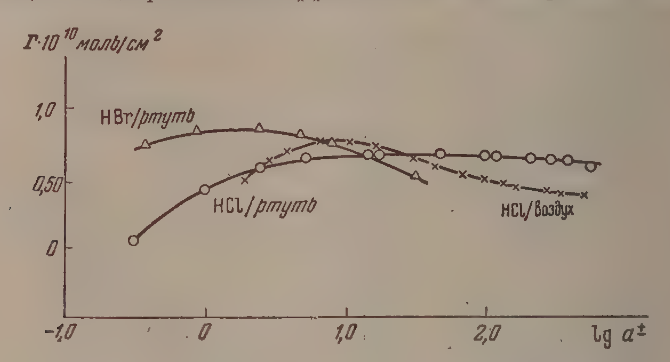


Рис. 6. Зависимость адсорбции кислот на границах раздела раствор | ртуть и раствор | воздух от логарифма средней активности ионов электролита

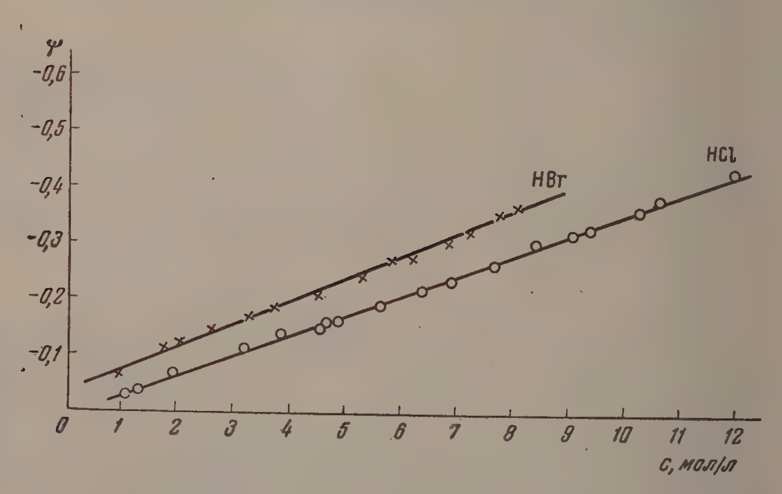


Рис. 7. Адсорбционные потенциалы ψ HCl и HBr на границе раздела раствор | воздух в зависимости от объемной концентрации растворов (*моль/л*)

в растворах высокой концентрации, в которых следует принимать во внимание полное число молей растворенного вещества в поверхностном слое. Последнее определяется, с одной стороны, адсорбированным количеством Г, а с другой — объемной концентрацией растворенного вещества и толщиной поверхностного слоя d. Обозначая поверхностную концентрацию в *моль/см*² через c_s, легко связать ее с объемной концентрацией c:

$$c_s = cd + \Gamma.$$

Если приравнять толщину поверхностного слоя d размерам молекулы воды ($3 \cdot 10^{-8}$ *см*), то, как показывает расчет, преобладающую роль в раз-

ираемом случае концентрированных растворов неорганических кислот грает первый член, определяемый объемной концентрацией. Этим обстояельством можно объяснить приблизительно линейную зависимость адорбционных потенциалов растворов кислот от объемной концентрации рис. 7).

Простейшие представления о строении двойного электрического слоя не состоянии объяснить всю совокупность рассмотренных явлений. Дейтвительно, теория плоского конденсатора Гельмгольца, равно как и теоия двойного электрического слоя Штерна, базируется на представлении непрерывном распределении зарядов. Поэтому при вычислении работы дсорбции иона принимается во внимание лишь среднее значение напряенности электрического поля двойного слоя. В этом случае из термоинамических соображений [4] следует, что при изменении активности онов на один порядок адсорбционный потенциал может возрасти не более ем на 58 mV. На опыте же наблюдается гораздо более быстрое возрастание дсорбционных потенциалов с ростом активности. Это расхождение можно бъяснить, если учесть точечную природу зарядов — обстоятельство, а которое впервые было указано А. Н. Фрумкиным [13]. Действительно, ри оценке работы адсорбции следует рассматривать не среднее значение отенциала на данном расстоянии от поверхности раздела, а потенциал точке, где адсорбируется ион, создаваемый соседними ионами. Соседние е адсорбированные ионы вследствие взаимного электрического отталкиваия оказывают меньшее влияние на работу адсорбции, чем это имело бы есто в случае непрерывно распределенных зарядов. Количественное разитие этого представления нашло свое выражение в двух моделях дисретного двойного электрического слоя. В простейшей из них — дипольой [14] — предполагается упорядоченное распределение диполей, возикающих вследствие притяжения каждым адсорбированным анионом одого катиона. Такое представление приводит к выводу о слишком высокой тепени дискретности двойного электрического слоя и, следовательно, заключению о слишком малой эффективности поля в смысле влияния его а работу адсорбции.

В другой модели, предложенной Б. В. Эршлером [4], предполагаетя, что адсорбированные анионы индуцируют в растворе положительно заяженное облако из катионов. В этом случае строго дискретной оказываетя только обкладка из анионов, что приводит к повышению эффективости поля. Расчет Б. В. Эршлера дает различные выражения для величины зменения адсорбционного потенциала с логарифмом средней активности $\partial\psi/\partial \ln a_{\pm}$) в зависимости от природы фазы, соприкасающейся с раствором. менно, для границы раствора со средой, диэлектрическая постоянная оторой равна диэлектрической постоянной растворителя, расчет дает

$$\frac{\partial\psi}{\partial \ln a_{\pm}} = \frac{1}{(RT / F\psi) - 2{,}22\,(\delta / r)}\,\frac{RT}{F}, \qquad (5)$$

для границы с проводником (металлом):

$$\frac{\partial\psi}{\partial \ln a_{\pm}} = \frac{1}{(RT / F\psi) - 0{,}5\,[1 + 0{,}56\,(\delta / r)]}\,\frac{RT}{F}. \qquad (6)$$

Здесь δ — расстояние между плоскостями, в которых находятся соответственно центры анионов и катионов в двойном слое; r — расстояние меду центрами адсорбированных анионов.

Если принять, что ионы располагаются в узлах гексагональной сетки, можно связать расстояния между ними r с числом их q соотношением:

$$q = 6{,}06 \cdot 10^{23} \cdot c_s = \frac{2}{\sqrt{3}}\,\frac{1}{r^2}$$

найти таким образом r из c_s.

Такой расчет является, очевидно, грубо приближенным.

Расстояние δ принималось равным $0{,}75 \cdot 10^{-8}$ *см* [4].

Как показывает Б. В. Эршлер, значения $\frac{F}{RT}\frac{\partial\psi}{\partial \ln a_{\pm}}$, рассчитанные по уравнению (6), удовлетворительно согласуются со значениями, вычисленными из электрокапиллярных измерений З. А. Иофа и А. Н. Фрумкина.

В табл. 3 значения $d\psi/d \lg a_{\pm}$, вычисленные из полученных в этой работе опытных данных для границы ртуть | раствор, сопоставлены с теоретическими значениями, рассчитанными по уравнению (6). Совпадение в достаточно концентрированных растворах можно считать удовлетворительным. Для сравнения в этой же та лице приведены опытные значения $\partial\psi/\partial \lg a_{\pm}$ для случая свободной поверхности раствора. Как это видно из таблицы, опытные значения $d\psi/d \lg a_{\pm}$ на границе с воздухом мало отличаются от значений, полученных на границе со ртутью, что трудно объяснимо на основании изложенных теоретических представлений. Значения $\partial\psi/\partial \lg a_{\pm}$, рассчитанные по уравнению (5), к сожалению, не вполне сопоставимы с результатами измерения на свободной поверхности растворов, так как условие равенства диэлектрических постоянных обеих сред, положенное в основу вывода этого уравнения, в указанном случае резко нарушается.

Таблица 3

Значения $\partial\psi/\partial \lg a_{\pm}$ на границе раздела растворов HCl и HBr с воздухом и со ртутью

Граница раздела		Значения* $\partial\psi/\partial \lg a_{\pm}$ в вольтах	
		HCl	HBr
Раствор | ртуть	Эксперимент	0,122 (0,00—2,80)	0,105 (—0,40—1,50)
	Вычислено по ур-нию (6)	0,094 (0,70—2,80)	0,089 (0,40—1,50)
Раствор | воздух	Эксперимент	0,118 (0,10—1,40) 0,165 (1,60—2,80)	0,105 (0,00—1,20) 0,150 (1,50—2,40)
	Вычислено по ур-нию (5)	0,164—0,190 (0,80—1,60) 0,190 (1,60—2,80)	

* В скобках указаны интервалы значений $\lg a_{\pm}$, к которым относится приведенное в таблице значение $\partial\psi/\partial \lg a_{\pm}$.

В заключение считаю своим долгом выразить благодарность А. Н. Фрумкину за проявленное внимание к настоящей работе и сделанные им ценные советы и замечания.

ВЫВОДЫ

1. Методом Кенрика (вертикальной струи) измерены адсорбционные потенциалы в концентрированных растворах хлористого водорода (до 15,81 *M*), бромистого водорода (до 10,12 *M*) и серной кислоты на границе с воздухом.

2. На основании электрокапиллярных измерений определены адсорбционные потенциалы на границе со ртутью в растворах бромистого водорода в интервале концентраций 1,01—6,0 *M* и в растворах хлористого водорода в интервале концентраций 0,20—15,5 *M*.

3. Методом наибольшего давления газовых пузырьков измерено поверхностное натяжение растворов хлористого водорода для концентраций от 2,37 до 15,40 *M*.

4. Измерение адсорбционных потенциалов показало, что в достаточно концентрированных растворах потенциалы, возникающие на свободной поверхности раствора, оказываются величинами того же порядка, что и

на границе с ртутью. Адсорбция аниона хлора, и особенно брома, сильнее выражена на границе с ртутью, чем на свободной поверхности. Однако и в этом случае при некотором повышении концентрации раствора те же адсорбционные потенциалы, что и на границе с ртутью, могут быть получены на свободной поверхности растворов.

5. В случае исследованных концентрированных растворов неорганических кислот не наблюдается прямой связи между адсорбционными потенциалами и величинами адсорбции, вычисленными из адсорбционной формулы Гиббса. Адсорбционные потенциалы зависят от общего количества ионов в поверхностном слое.

6. Наблюденные значения величины $d\psi/d\lg a_{\pm}$ приближенно согласуются со значениями, вычисленными из модели дискретного двойного слоя, предложенной Б. В. Эршлером для случая границы между раствором и металлом.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
30. X. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, Zs. phys. Chem., 109, 34, 1924; 111, 190, 1924; 116, 490, 1925; Сб. работ Физ.-хим. ин-та им. Л. Я. Карпова, 3, 3, 1924; 2, 106, 1924; 4, 75, 1925; А. Н. Фрумкин, А. А. Донде, Р. М. Кульварская, Zs. phys. Chem, 123, 321, 1926; Сб. работ Физ.-хим. ин-та им. Л. Я. Карпова, 5, 17, 1926; А. Н. Фрумкин, З. А. Иофа, П. Чугунов, Acta phys. chim. URSS, 1, 1, 1935; М. А. Герович и А. Н. Фрумкин, Acta phys-chim, URSS, 2, 1, 1935; А. Н. Фрумкин, С. Н. Райхштейн, Р. М. Кульварская, Сб. работ Физ.-хим. ин-та им. Л. Я. Карпова, посвященный акад. А. Н. Баху, стр. 54, 1927.
2. А. Н. Фрумкин, Труды 2-й всесоюзной конференции по физико-химическим вопросам, 1928; Ergebn. exakt. Naturw., 7, 235, 1928.
3. О. А. Есин, Б. Ф. Марков, Журн. физ. химии, 13, 318, 1939.
4. Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии, 20, 679, 1946.
5. F. B. Kenrick, Zs. phys. Chem., 19, 625, 1896.
6. G. C. Akerlöf, I. W. Tear, Journ. Amer. Chem. Soc., 59, 1855, 1937.
7. Г. Льюис и Д. Рендалл, Химическая термодинамика, ОНТИ, 1936.
8. Г. Харнед и Б. Оуэн, Физическая химия растворов электролитов, ИИЛ, 1952.
9. D. C. Graham, Chem. Rev., 41, 441, 1947.
10. З. А. Иофа, А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 18, 268, 1944.
11. З. А. Иофа, Б. Устинский и Ф. Эйман, Журн. физ. химии, 13, 934, 1939.
12. Н. В. Николаева, Дипломная работа, МГУ, 1947.
13. А. Н. Фрумкин, Усп. химии, 4, 988, 1935.
14. О. А. Есин и В. М. Шихов, Журн. физ. химии, 17, 236, 1943.
15. А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии 30, № 9, 1956.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ТВЕРДЫХ ТЕЛ СОРБЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ

II. СРАВНЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ ВЫЧИСЛЕНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО РАЗМЕРАМ ОБЪЕМА И ПОВЕРХНОСТИ ПОР СОРБЕНТОВ НА ТИПИЧНОМ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОМ МАТЕРИАЛЕ

М. М. Дубинин и Е. Г. Жуковская

В первой статье были изложены и сопоставлены в общем виде различные методы вычисления распределения объема пор сорбентов [1]. Было показано, что все методы связаны с допущением о геометрической форме пор и позволяют найти распределение объема пор для эквивалентных модельных сорбентов. Пористая структура таких модельных сорбентов будет тем ближе к действительной, чем более близким будет геометрическое соответствие принятой формы пор реальным сорбентам. Общий анализ методов позволил установить особенности каждого из них и обсудить важный вопрос о физически обоснованных границах их применения.

Однако, каждый метод содержит допущения, упрощающие вычисления, которые проще всего оценить путем проведения вычислений и непосредственного сопоставления полученных кривых распределения объема и поверхности пор для типичных образцов пористых сорбентов. Так как целью сравнения являются собственно методы вычисления, то необходимо их производить на основе одних и тех же экспериментальных данных. В настоящей статье излагаются результаты вычислений кривых распределения объема и поверхности пор для характерных сорбентов на основании изотерм сорбции паров различных веществ.

Исходными изотермами для вычисления по всем методам служили: десорбционная ветвь изотермы сорбции паров азота при 78,1° К для относительно мелкопористого алюмосиликатного катализатора в интервале относительных давлений от 0,350 (точка начала гистерезиса) до 0,95 по измерениям Олтона [2], и десорбционная ветвь изотермы сорбции паров бензола при 20° для активного угля с развитой переходной пористостью в интервале относительных давлений 0,750—1,00, по опытам Е. Д. Завериной. Точка начала гистерезиса для этого угля отвечала относительному давлению 0,17. Ветви изотерм были вычерчены в крупном масштабе на миллиметровой бумаге и путем интерполяции найдены величины сорбции для ряда относительных давлений в соответствии с избранными интервалами ступенчатой десорбции. Для построения изотермы сорбции паров азота служили табличные данные, опубликованные в работе Олтона [2]. Величины адсорбции интерполировались для относительных давлений в соответствии с указанными в рабочих расчетных таблицах, составленных Барреттом, Джойнером и Халенда [5].

Средние относительные значения толщин адсорбционных слоев азота даны в указанных расчетных таблицах для всех относительных давлений, для которых интерполировались величины сорбции. Они соответствуют обобщенной экспериментальной изотерме адсорбции, данной Шуллом для непористых адсорбентов, состоящих из различных веществ [4]. Для вычисления поправок на толщины адсорбционных слоев бензола служила измеренная Е. Д. Завериной изотерма адсорбции паров бензола при 20° на непористой термически обработанной при 950° в вакууме саже Сферон-6 (образец № 1) со сферическими частицами. Условия термической обработки сажи в точности соответствовали предварительной термической обработке активного угля. Поэтому по химической природе поверхности активный уголь и сажа практически отличались друг от друга. Удельная поверхность сажи составляла 103 $м^2/г$ по сорбционным измерениям и 98 $м^2/г$ по результатам статистической обработки многих электронно-микроскопических фотографий, выполненной Л. В. Радушкевичем и В. М. Лукьяновичем. На основании этих данных сажу можно рассматривать в качестве непористого углеродного адсорбента.

РЕЗУЛЬТАТЫ ВЫЧИСЛЕНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО РАЗМЕРАМ ОБЪЕМА И ПОВЕРХНОСТИ ПОР СОРБЕНТОВ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ

Изложенные в первом сообщении методы вычисления распределения объема и поверхности пор распадаются на две группы. К первой из них относятся методы, в которых толщины адсорбционных слоев принимаются зависящими от относительного давления в соответствии с изотермой адсорбции. Во вторую группу входят упрощенные методы. В этих методах толщина адсорбционного слоя считается постоянной для всей области относительных давлений, в которой протекает процесс капиллярной конденсации. В предельном случае толщина адсорбционного слоя может быть принята равной нулю, и тогда мы имеем самый простой метод, имеющий в настоящее время, скорее, историческое значение.

Вначале целесообразно рассмотреть методы, относящиеся к первой группе. Среди них — первый и второй варианты наших методов и метод Барретта, Джойнера и Халенда [3]. Если обозначить для любого n-го этапа ступенчатой десорбции через ΔV_n *см*^{3}/*г* изменение величины сорбции, выраженное в объеме ожиженного пара при температуре опыта, $\bar{r}_n$ *см* — средний радиус пор, $\bar{r}_{kn}$ *см* — средний кельвиновский радиус пространства между адсорбционными пленками, $\bar{l}_n$ *см* — среднюю толщину адсорбционного слоя и Δl_n *см* —изменение толщины адсорбционной пленки для рассматриваемого этапа десорбции, то приращение объема опорожняемых пор для n-го этапа десорбции ΔV^*_n, *см*^{3}/*г* выразится так:

первый вариант нашего метода

$$\Delta V^*_n = \Delta V_n + \bar{l}_n \frac{2\Delta V_n}{\bar{r}_{kn}} - \Delta l_n \sum_{i=1}^{n-1} \frac{2\Delta V_i}{\bar{r}_{ki}}; \qquad (1)$$

второй вариант нашего метода

$$\Delta V^*_n = \left[\Delta V_n - \Delta l_n \sum_{i=1}^{n-1} \frac{2\Delta V_i}{\bar{r}_{ki}}\right]\left(\frac{\bar{r}_n}{\bar{r}_{kn}}\right)^2; \qquad (2)$$

метод Барретта, Джойнера и Халенда:

$$\Delta V^*_n = \Delta V_n R_n - c\Delta l_n R_n \sum_{i=1}^{n-1} \frac{2\Delta V^*_i}{\bar{r}_i}, \qquad (3)$$

где

$$R_n = \left(\frac{\bar{r}_n}{\bar{r}_{kn} + \Delta l_n}\right)^2. \qquad (4)$$

Вычисленные значения ΔV^* по любому методу для каждого этапа десорбции позволяют найти дифференциальный объем пор $\Delta V^*/\Delta r$ и построить кривую распределения дифференциального объема пор по эффективным радиусам, отвечающую эквивалентному модельному сорбенту с принятой цилиндрической или монотонно-конической формой пор:

$$\frac{\Delta V^*}{\Delta r} = f(\bar{r}), \qquad (5)$$

где $f(\bar{r})$ — функция распределения. Для пор круглого сечения легко вычисляется дифференциальная поверхность пор

$$\frac{\Delta S}{\Delta r} = \frac{2}{\bar{r}} \frac{\Delta V^*}{\Delta r} \qquad (6)$$

и распределение дифференциальной поверхности пор по эффективным радиусам

$$\frac{\Delta S}{\Delta r} = \varphi(\bar{r}), \qquad (7)$$

где $\varphi(\bar{r})$ выражает функцию распределения. В упомянутых методах уравнения (5) и (7) представляются в графическом виде, что и является конечным результатом вычисления.

На рис. 1 приведены кривые распределения объема пор для алюмосиликатного катализатора, вычисленные по трем методам; мы будем их обозначать номерами соответствующих уравнений (1), (2) и (3), служащих

Таблица 1

Дифференциальные объемы пор алюмосиликатного катализатора, вычисленные различными методами

$\bar{r}$, см$\cdot 10^8$	$\frac{\Delta V^*}{\Delta r}$, $\frac{см^2}{г}\cdot 10^{-5}$		
	Метод 1	Метод 2	Метод 3
21,5	15,3	16,2	16,4
20,5	87,1	95,5	96,4
19,5	30,3	31,2	31,4
18,5	15,8	10,6	11,0
17,5	9,5	6,5	7,0
16,5	9,5	5,8	6,8
15,5	9,9	5,6	6,7

Таблица 2

Дифференциальные объемы переходных пор активного угля, вычисленные различными методами

$\bar{r}$ см$\cdot 10^8$	$\frac{\Delta V^*}{\Delta r}$ $\frac{см^2}{г}\cdot 10^{-4}$		
	Метод 1	Метод 2	Метод 3
2900	0,05	0,05	0,05
1200	0,18	0,18	0,18
690	0,46	0,44	0,45
392	1,28	1,16	1,22
280	3,22	2,93	3,05
211	9,07	8,10	8,44
166	23,2	21,0	22,0
136	29,8	27,8	28,6
116	19,0	17,8	18,3
101	12,9	11,6	12,2
89	9,6	8,1	9,1

для расчета величин ΔV^*. В вычислениях по методу (3) константа c принята равной 0,75, так как радиус пор, отвечающий максимуму неисправленной кривой распределения, менее 40 Å; при проведении вычислений были использованы расчетные таблицы [5].

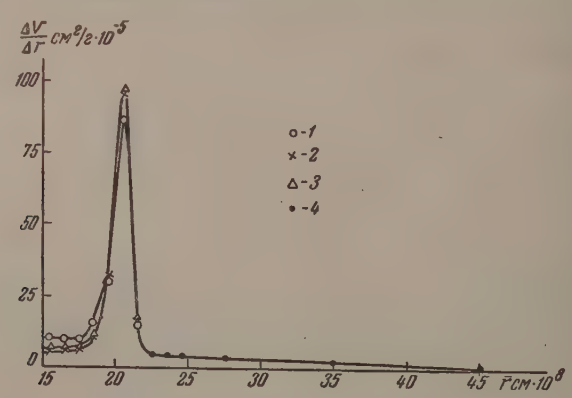


Рис. 1. Кривые распределения объема пор по эффективным радиусам для алюмосиликатного катализатора. *1* — метод Дубинина (1 вариант), *2* — метод Дубинина (2 вариант); *3* — метод Барретта, Джойнера и Халенда; *4* — совпадающие точки по всем трем методам

Изображенные на рис. 1 кривые показывают, что результаты вычислений по методам 1,2 и 3 близки, причем методы 2 и 3 дают практически совпадающие результаты. Заметные отклонения для метода 1 наблюдаются при радиусах пор меньших 22 Å. При бо́льших радиусах расхождения неразрешимы при графическом изображении. Более полное представление о расхождениях результатов вычислений по различным методам дает табл. 1.

На рис. 2 изображены кривые распределения поверхности пор, вычисленные по трем рассматриваемым методам. Вновь методы 2 и 3 дают практически совпадающие результаты вычислений; отклонения для метода 1 заметны для радиусов меньших 22 Å. Согласно рис. 1 и 2, максимумы кривых распределения объема и поверхности пор алюмосиликатного катализатора отвечают эффективному радиусу пор в 20,5 Å. Катализатор является относительно монодисперсным по характеру пористости, так как основной объем пор (62,5%) и основная поверхность (70,8%) принадлежат порам с интервалом эффективных радиусов от 18,5 до 22,5 Å.

Таблица 3

$\bar{r}$, см·10^8	$\frac{\Delta S}{\Delta r}$, $\frac{см}{г}\cdot 10^{-8}$		
	Метод 1	Метод 2	Метод 3
2900	0,3	0,3	0,3
1200	3,0	3,0	3,0
690	13,3	12,8	13,0
392	65,3	59,2	62,2
280	230	210	220
211	860	770	800
166	2800	2520	2650
136	4380	4090	4200
116	3270	3070	3150
101	2560	2300	2400
89	2160	1820	2040

Кривые распределения объема значительно более крупных переходных пор активных углей, вычисленных по различным методам на основании десорбционной ветви изотермы паров бензола, нецелесообразно изображать графически, так как величины расхождений несущественны и не разрешимы на графике. Полученные результаты сравниваются в табл. 2. Вычисления по методу 3 непосредственно проводились по формулам (3) и (4) при $c = 0{,}90$.

По данным табл. 2 расхождение результатов вычислений по всем методам не является существенным. В данном случае методы 2 и 3 дают

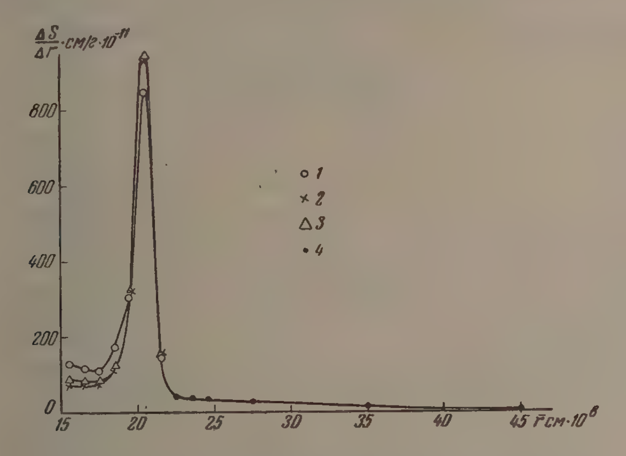


Рис. 2. Кривые распределения поверхности пор по эффективным радиусам для алюмосиликатного катализатора. *1* — метод Дубинина (1 вариант); *2* — метод Дубинина (2 вариант); *3* — метод Барретта, Джойнера и Халенда; *4* — совпадающие точки по всем трем методам

наиболее близкие результаты. Аналогичные выводы можно сделать из сопоставления вычисленных дифференциальных поверхностей переходных пор активного угля (табл. 3).

На рис. 3 в разных масштабах по оси ординат изображены кривые распределения объема и поверхности переходных пор активного угля. Максимумам кривых распределения отвечает приближенно одно и то же значение эффективного радиуса пор в 136 Å. Величина удельной поверхности

переходных пор с радиусами равными или превышающими 89 Å составляет около 40 $м^2/г$.

Во второй группе методов толщина адсорбционного слоя принимается постоянной для всей области относительных давлений, в которой происходит капиллярная конденсация. Все различие между ними по существу сводится к способу определения постоянной толщины адсорбционного слоя $l_1 = \text{const}$. Для модели сорбента с цилиндрическими или монтопно-

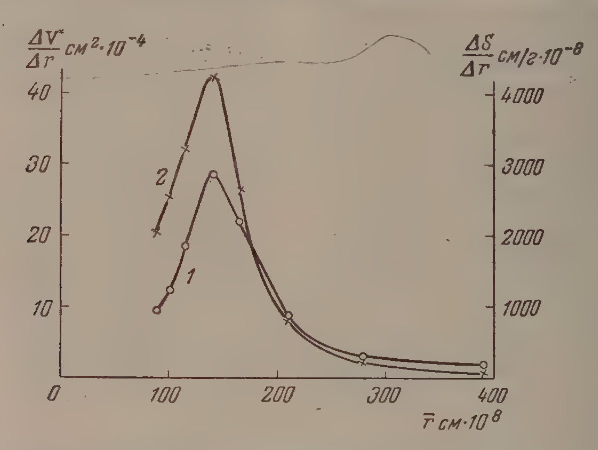


Рис. 3. Кривые *1* — распределения объема и *2* — поверхности пор по эффективным радиусам для активного угля

коническими порами вычисления для каждого этапа десорбции проводятся по следующей формуле:

$$\Delta V^* = \Delta V \left(\frac{\bar{r}}{\bar{r}_к}\right)^2, \qquad (8)$$

где

$$\bar{r} = \bar{r}_к + l_1, \qquad (9)$$

В предельном случае при пренебрежении толщиной адсорбционного слоя. т. е. при предположении $l_1 = 0$, $\Delta V^* = \Delta V$ и $\bar{r} = \bar{r}_к$.

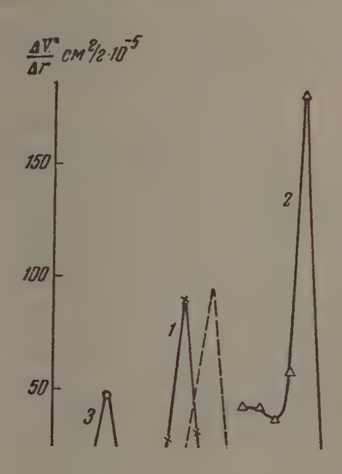
Мы приведем результаты вычислений по этой группе методов только для алюмосиликатного катализатора на основе десорбционной ветви изотермы паров азота при 78,1° К по опытам Олтона [2]. Первый вариант вычисления будет отвечать допущению о постоянной толщине адсорбционной пленки для точки начала гистерезиса. Для этой точки изотермы, соответствующей относительному давлению $h_0 = 0{,}35$ и величине адсорбции $a_0 = 4{,}92$ *ммоль/г*, толщина адсорбционного слоя l_0 выразится:

$$l_0 = \frac{a_0 V}{S} = \frac{4{,}92 \cdot 3{,}47 \cdot 10^{-2}}{3{,}39 \cdot 10^6} = 5{,}02 \cdot 10^{-8} \ см, \qquad (10)$$

где V — 0,0347 $см^3/ммоль$ — объем одного миллимоля жидкого азота при температуре опыта и $S = 3{,}39 \cdot 10^6 см^2/г$ — удельная поверхность катализатора, вычисленная по адсорбционной области изотермы при применении уравнения Брунауера, Эмметта и Теллера [6]. Этот адсорбционный слой по своей толщине в 1,3—1,4 раза превышает толщину мономолекулярного слоя азота.

Для второго варианта вычисления мы примем постоянную толщину адсорбционного слоя $l_1 = 12{,}95 \cdot 10^{-8}$ *см*, являющуюся средней для об-

ласти гистерезиса. Она вычислена Олтоном по уравнению (33), приведенному в статье [1]. И, наконец, в третьем варианте вычисления предположим $l_1 = 0$, т. е. пренебрежем поправками на объемы и толщины адсорбционных слоев.



r см·10⁸

ИСПРАВЛЕНИЕ

ым ради-
по упро-
ксте

По вине редакции в статье М. М. Дубинина в 1-м сообщении (№ 7 Журн. Физ. химии) и во 2-м сообщении нащего номера допущены следующие опечатки:

в формулах (1), (3) и тексте первого сообщения и формулах (10), (15), (16), (19) и тексте 2-го сообщения объем ого миллимоля жидкости неправильно обозначен через ву V вместо v.

В формуле (6) первого сообщения перед величиной ΔV_a жен стоять знак плюс.

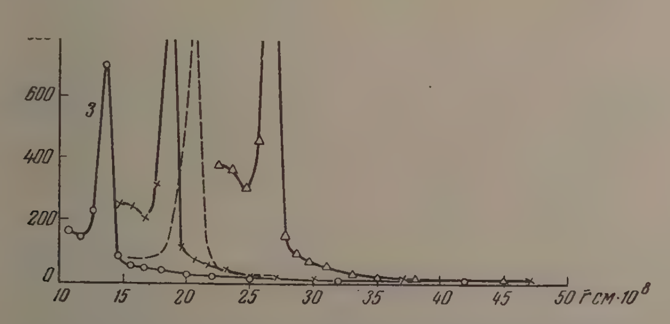


Рис. 5. Кривые распределения поверхности пор по эффективным радиусам для алюмосиликатного катализатора, вычисленные по упрощенным методам

На рис. 4 изображены кривые распределения дифференциального объема пор на основании результатов вычислений по трем упомянутым вариантам. Номера вариантов указаны цифрами у кривых. По мере возрастания постоянной толщины адсорбционного слоя l_1 от 0 до 13 Å дифферен-

циальные объемы пор для максимумов кривых распределения возрастают от $4 \cdot 10^6$ до $18{,}1 \cdot 10^6$, т. е. более чем в четыре раза, причем эффективные радиусы пор, соответствующие максимумам, увеличиваются от 13,5 до 26,5 Å, т. е. в два раза. По внешнему виду эти кривые, скорее, выражают распределение объема пор для самых разнообразных сорбентов с одинаковым характером пористости, нежели отвечают одному и тому же сорбенту. Аналогичную картину мы имеем для кривых распределения поверхности пор, изображенных на рис. 5. Основные причины отмеченного различия в величинах максимальных дифференциальных объемов пор и в положении максимумов проанализированы в общем виде в статье [1].

На рис. 4 и 5 пунктирными линиями изображены кривые распределения объема и поверхности пор, вычисленные по нашему второму методу, когда толщины адсорбционных слоев принимались зависящими от относительного давления (кривые *2* на рис. 1 и 2). Наиболее близко этим кривым отвечают кривые для первого варианта метода, когда постоянная толщина адсорбционного слоя принимается для точки начала гистерезиса. Подобная близость не является удивительной, так как максимум кривых рис. 4 и 5 ($\bar{r}$ = 18,6 Å) отвечает относительному давлению на изотерме сорбции 0,50, не очень значительно отличающемуся от относительного давления для точки начала гистерезиса, равного 0,35. Другими словами, толщины адсорбционных слоев при этих давлениях близки, и именно это обусловливает относительно небольшое взаимное смещение пунктирной кривой и кривой *1* на рис. 4 и 5, а также близость в величинах их максимумов (например, $9{,}5 \cdot 10^6$ и $8{,}9 \cdot 10^6$ для рис. 4).

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основное значение для обсуждения имеет первая группа методов, в которой толщина адсорбционного слоя принимается переменной величиной, изменяющейся в зависимости от относительного давления в соответствии с изотермой адсорбции. Все рассмотренные методы этой группы основаны на одной и той же схеме учета поправок на объемы и толщины адсорбционных слоев и отличаются друг от друга лишь деталями введенных поправок и допущениями, принимаемыми для упрощения вычислений.

Наиболее строгий и последовательный учет поправок, с точки зрения формальной геометрической схемы, для принятой модели сорбента с открытыми цилиндрическими порами дан в основной части вывода расчетной формулы Барреттом, Джойнером и Халенда [3] (включая уравнение (24) в статье [1]). Однако в дальнейшем авторы для упрощения вычислений вводят эмпирическую константу c, значения которой принимаются от 0,75 до 1,0 в зависимости от положения максимума неисправленной кривой распределения объема пор. По существу это упрощение сводится к допущению того, что учитываемая поверхность адсорбционной пленки в каждой разновидности опорожненных пор на протяжении всего процесса десорбции остается постоянной и составляет от 75 до 100% от поверхности стенок пор. В первом и втором вариантах нашего метода поверхность адсорбционной пленки в каждой разновидности опорожняющихся пор принимается также постоянной и равной поверхности адсорбционного слоя в момент опорожнения от капиллярно-сконденсированного вещества. Для достаточно крупных пор эта поверхность несущественно отличается от поверхности стенок пор. Для мелких пор, опорожняющихся при относительных давлениях, недалеко отстоящих от давления для точки начала гистерезиса, изменение толщины адсорбционной пленки в последующих этапах десорбции будет мало, и поэтому ее действительная поверхность не будет существенно отличаться от вычисляемой для учета поправок на изменение толщины адсорбционного слоя. В этом, в основном, и заключается различие в деталях упрощения вычислений во втором варианте нашего метода и метода Барретта, Джойнера и Халенда.

Проведенные вычисления распределения объема и поверхности пор для относительно мелкопористого алюмосиликатного катализатора показали, что оба метода вычисления, упомянутые выше, дают практически одинаковые результаты. Максимальное расхождение дифференциальных объемов пор для эффективных радиусов около 15 Å не превышает 15%. Это значительно меньше погрешностей, вносимых за счет неучитываемых факторов и перехода от эффективного модельного сорбента к реальному катализатору.

В первом варианте нашего метода не учитывается изменение поверхности адсорбционного слоя в цилиндрической поре по мере увеличения толщины слоя. Это допущение вносит для пор с эффективными радиусами, большими 22 Å, ошибку не более 6% по сравнению с методом Барретта; для пор с радиусами 15—18 Å расхождение возрастает до 30% (табл. 1). По уже упомянутым причинам такую погрешность нельзя считать особо существенной. Однако для вычислений, распространяющихся на интервал эффективных радиусов пор 22—15 Å, следует предпочесть второй вариант нашего метода.

При проведении вычислений по нашим методам мы часто пользовались, по А. В. Киселеву, общим выражением для поверхности адсорбционной пленки S'_a в порах, опорожненных на предыдущих этапах десорбции, [7]

$$S'_a = \frac{1}{\sigma}\int_a^{a_s} RT\ln(p_s/p)\,da, \tag{11}$$

где σ — свободная поверхностная энергия (поверхностное натяжение) жидкости, a_s — предел сорбции, a — величина сорбции для начала рассматриваемого этапа десорбции и p_s/p — относительное давление для абсолютной температуры T. Интеграл (11) находился путем графического интегрирования на основе кривой, выражающей зависимость дифференциальной молярной работы адсорбции A_a:

$$A_a = RT\ln(p_s/p) \tag{12}$$

от величины адсорбции a (см., например, [8]). Очевидно, выражение (11) не связано с допущением о геометрической форме пор. Для эквивалентного модельного сорбента с цилиндрическими порами

$$\Delta S' = \frac{2\Delta V}{r_к}. \tag{13}$$

Дифференцируя (11) и подставляя выражение для $\Delta S'$ по (13), получим

$$\frac{2\Delta V}{r_к} = \frac{1}{\sigma} RT\ln(p_s/p)\,\Delta a. \tag{14}$$

Так как

$$\Delta V = \Delta a V, \tag{15}$$

где V — объем одного миллимоля жидкости, если величины адсорбции выражаются в *м-моль/г*, то после замены ΔV, согласно (15), сокращения на Δa и элементарного преобразования получим

$$r_к = \frac{2\sigma_V}{RT\ln(p_s/p)} \tag{16}$$

— уравнение Кельвина, лежащее в основе вычисления эффективного радиуса $r_к$, входящего в выражение (13). Таким образом, для эквивалентного модельного сорбента с цилиндрическими или монотонно-коническими порами выражение (11) для поверхности адсорбционной пленки S'_a в по-

рах, опорожненных на предыдущих $n-1$ этапах десорбции, идентично с входящим в наши уравнения (1) и (2)

$$S'_a = \sum_{i=1}^{n-1} \frac{2\Delta V_i}{\bar{r}_{\kappa i}}. \qquad (17)$$

Основное преимущество наших методов вычисления распределения объема и поверхности пор, по сравнению с методом Барретта, Джойнера и Халенда, заключается в значительно меньшей громоздкости вычислений в том случае, когда введение поправок на адсорбцию производится непосредственно на основе экспериментальной изотермы адсорбции пара на непористом адсорбенте, состоящем из одного и того же вещества. В особенности это имеет значение при вычислениях кривых распределения объема и поверхности пор по опытным данным с различными парообразными веществами.

Для облегчения вычислений на основе изотерм сорбции паров азота при 78,3° К Барретт, Джойнер и Халенда воспользовались усредненной изотермой адсорбции паров азота для различных непористых адсорбентов, построенной графически Шуллом [4]. На этой изотерме были вычислены толщины адсорбционных слоев для различных равновесных давлений, являющихся пограничными для избранных ступеней десорбции. Знание этих толщин позволило авторам составить вспомогательные расчетные таблицы [5], в которых были вычислены величины R_n по (4) и произведения $c\Delta l_n R_n$ для $c = 0{,}75$; 0,80; 0,85 и 0,90 для различных этапов десорбции. Пользование этими вспомогательными таблицами значительно упростило вычисления и сделало их примерно одинаковыми с нашими по трудоемкости.

Однако применение усредненной изотермы адсорбции паров азота для адсорбентов, состоящих из различных веществ, внесло в вычисления неконтролируемую ошибку. Мы попытаемся ее оценить прежде всего в примененном в наших расчетах интервале относительных давлений 0,35—1,0. В табл. 4 сравниваются толщины адсорбционных слоев паров азота при 78,3°К, помещенных в расчетные таблицы Барретта, Джойнера и Халенда [5], с вычисленной для кварца удельной поверхностью $S = 5{,}8$ *м²/г* на основе весьма тщательных опытов А. П. Карнаухова, А. В. Киселева и Е. В. Храповой [9] и для предварительно термически обработанной при 900° в вакууме сажи Сферон-6 (образец № 2) с $S = 125$ *м²/г* по измерениям тех же авторов [10].

По данным табл. 4, расхождения в толщинах адсорбционных слоев являются существенными. Введение поправок на адсорбцию в вычислениях распределения объема пор для активных углей и силикагелей целесообразнее основывать на экспериментальных изотермах адсорбции паров азота на непористых адсорбентах, состоящих из тех же веществ, т. е. соответственно на термически обработанной саже и кварце, с идентичной реальным сорбентам химической природой поверхности, нежели на усредненной изотерме, одинаковой для всех сорбентов. Легко оценить обязанное расхождениям в толщинах адсорбционных слоев отклонение в дифференциальных объемах пор. Согласно формулам (2), (3) и (4), определяющее значение для вычисляемых величин ΔV^*_n имеет величина $R = [(r_\kappa + l)/r_\kappa]^2$. Если воспользоваться в вычислениях распределения объема пор для активного угля толщинами адсорбционных слоев по Барретту, то величины R, а следовательно, и находимые изменения объема пор ΔV^*_n для всего интервала относительных давлений, указанного в табл. 4, будут на 17—21% больше, чем для случая применения толщин адсорбционных слоев по непосредственным измерениям на углеродном адсорбенте, т. е. саже Сферон-6. Эти отклонения и представляют один из примеров неучитываемых ошибок при применении метода Барретта, Джойнера и Халенда в физически оп-

равданном интервале относительных давлений. Заметим, что указанные отклонения будут распространяться на всю область капиллярной конденсации.

Общим и принципиально важным является вопрос о физически обоснованной нижней границе относительных давлений, до которой могут применяться все методы вычисления распределения объема и поверхности пор. Естественно, что она должна отвечать началу процесса капиллярной конденсации. Эта нижняя граница применимости изложенных методов определяется двумя обстоятельствами: наличием вогнутого мениска жидкости в пространстве между адсорбционными пленками и возможностью объемного заполнения относительно мелких пор путем смыкания адсорбционных слоев на противоположных стенках пор в результате эффекта повышения адсорбционных потенциалов.

Таблица 4

Толщины адсорбционных слоев азота в Å

p/p_s	По Барретту для различных адсорбентов	Кварц 77,3° K	Сажа Сферон-6 77,3 K
0,915	15,83	12,60	10,60
0,850	12,92	9,76	8,56
0,733	9,98	7,61	6,96
0,648	8,65	6,70	6,20
0,488	6,97	5,66	5,28
0,352	5,95	5,05	4,88

Представление о вогнутом мениске жидкости имеет статистический и термодинамический характер. Поэтому оно теряет физический смысл для столь мелких пор, на поперечнике которых между адсорбционными слоями уложатся, например, одна-две молекулы, т. е. для пор с эффективными радиусами, меньшими 10 Å. В действительности повышение адсорбционных потенциалов в мелких порах приводит к существенному возрастанию толщин адсорбционных слоев по сравнению с найденными для непористых адсорбентов. В результате самые мелкие поры объемно заполняются ожиженным паром в результате смыкания адсорбционных слоев, т. е. в первичном адсорбционном процессе. С другой стороны, для пор несколько больших размеров применение изложенных методов вычисления распределения объема пор будет приводить к столь значительным отклонениям, что само по себе потеряет смысл.

Опыты А. П. Карнаухова, А. В. Киселева и Е. В. Храповой [10] обнаружили для силикагелей эффект повышения адсорбционных потенциалов при адсорбции паров азота для пор с эффективными радиусами около 20 Å [9]. Этот эффект прогрессивно усиливается при переходе к еще более мелким порам. Поэтому для силикагелей и аналогичных им сорбентов вряд ли является оправданным применение методов вычисления распределения объема пор в области пор с радиусами, меньшими 15 Å.

Для аполярных углеродных адсорбентов — активных углей — дисперсионная составляющая взаимодействия играет определяющую роль, и эффект повышения адсорбционных потенциалов выражен еще более резко. Для наиболее распространенных в технике относительно мелкопористых активных углей, относящихся к первому структурному типу, вплоть до точки начала гистерезиса объемно заполняются микропоры в первичном адсорбционном процессе [11, 12]. Основанные на представлениях о капиллярной конденсации паров вычисления распределения объема пор могут быть проведены только для переходной пористости активных углей.

Приведенные на рис. 5 в работе Барретта, Джойнера и Халенда изотермы сорбции и десорбции паров азота имеют точки начала гистерезиса при относительных давлениях 0,35—0,40 [3]. Для алюмосиликатного катализатора, изученного Олтоном, точка начала гистерезиса также отвечает относительному давлению 0,35 [2]. Эффективные радиусы пор для этих давлений составляют 15—16 Å, т. е. лежат на пределе разумного применения изложенных методов вычисления распределения объема пор. По-

этому вряд ли целесообразно распространять эти методы на область еще более мелких пор, так как вычисления для обратимой адсорбционной области изотермы приобретают формальный характер и теряют свой физический смысл.

В заключение следует остановиться на общей оценке второй группы методов вычисления распределения объема и поверхности пор, характерной особенностью которых является допущение постоянной толщины адсорбционного слоя для всей области капиллярной конденсации. Кривые распределения, изображенные на рис. 4 и 5, показывают, что в общем случае применение этих методов приводит к весьма большим отклонениям даже для случая относительно однороднопористого сорбента. Близость кривой *1* к пунктирной кривой, более точно отражающей действительное распределение пор, как уже отмечалось, носит случайный характер в результате расположения максимума пунктирной кривой распределения в непосредственном соседстве от пор, заполняющихся в точке начала гистерезиса, для которых и определялась постоянная толщина адсорбционного слоя. Для сорбентов с более широким распределением пор эти отклонения будут еще более значительными. Таким образом в общем случае нельзя рекомендовать применение этих упрощенных методов.

Однако в случае относительно однороднопористых сорбентов может быть получено разумное приближение, если постоянная толщина адсорбционного слоя будет выбрана для относительного давления, равного или близкого к соответствующему эффективному радиусу пор для максимума кривой распределения. Проведение таких упрощенных вычислений требует наличия графика, выражающего зависимость толщины адсорбционного слоя l от относительного давления p/p_s для непористого адсорбента, состоящего из того же вещества. Относительное давление, соответствующее максимуму кривой распределения, может быть оценено или по форме десорбционной ветви изотермы или путем построения неисправленной кривой распределения

$$\frac{\Delta V}{\Delta r_к} = \psi(\overline{r}) \tag{18}$$

в области ожидаемого максимума при обязательном условии откладывания на оси ординат эффективных радиусов пор r:

$$r = \frac{2\sigma V}{RT\ln(p_s/p)} + l. \tag{19}$$

Тогда в качестве постояной толщины адсорбционного слоя выбирается значение $l = l_1$, отвечающее максимуму кривой распределения, и вычисление проводится по формуле (8). Для примера рассмотренного алюмосиликатного катализатора соответствие полученной кривой с пунктирной кривой рис. 4 будет более полным, так как максимальные величины дифференциальных объемов пор будут близки и будут отвечать одним и тем же значениям эффективных радиусов.

ВЫВОДЫ

1. Дана сравнительная оценка различных методов вычисления распределения объема и поверхности пор по их размерам на типичном экспериментальном материале.

2. Сделаны выводы об обоснованных границах применения методов и о выборе наиболее рациональных из них для практического применения.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
18. XI.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Дубинин, Журн. физ. химии, 30, 1652, 1956.
2. T. D. Oulton, Journ. Phys. a. Coll. Chem., 52, 1296, 1948.
3. E. P. Barrett, L. G. Joyner a. R. Halenda, Journ. Amer. Chem. Soc., 73, 373, 1951.
4. C. G. Shull, Journ. Amer. Chem. Soc., 70, 1405, 1948.
5. Complete tables (order document 2936) from American Documentation Institute, Washington, 1951.
6. S. Brunauer, P. H. Emmett a. E. Teller, Journ. Amer. Chem. Soc., 60, 309, 1939.
7. А. В. Киселев, Усп. химии, 14, 367, 1945.
8. В. А. Александров, М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, Т. Г. Плаченов, С. Г. Чепурной, ДАН, 84, 301, 1952.
9. А. П. Карнаухов, А. В. Киселев и Е. В. Храпова, ДАН, 94, 915, 1954.
10. А. П. Карнаухов, А. В. Киселев и Е. В. Храпова, ДАН, 92, 361, 1953.
11. М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, Журн. физ. химии, 23, 1129, 1949.
12. М. М. Дубинин, Усп. химии, 24, 3, 1955.

СОРБЦИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ АМОРФНЫМИ ПОЛИМЕРАМИ В ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

В. А. Каргин и Т. В. Гатовская

Как известно, различные виды каучуков, натуральный (НК) и синте тические (СК), в средней области температур находятся в высокоэластиче ском состоянии, которое обусловлено значительной гибкостью цепей по лимера. В отличие от НК—линейного полимера, синтетические каучуки как правило, обладают разветвленными цепями.

Изучение механических характеристик и структуры устанавливае существенные различия между этими видами каучуков (меньшая проч ность СК по сравнению с НК, неспособность кристаллизоваться при рас тяжении и т. д.), что обычно связывают с различным строением цепей, частности с наличием разветвленности их в образцах СК.

Естественно предположить, что такое различие должно отразиться и н термодинамических свойствах смесей этих полимеров с низкомолекуляр ными веществами и что гибкость сильно разветвленных цепей должн быть меньше гибкости линейных цепей. Следовательно, сорбцион ная способность у разветвленных полимеров должна быть меньше чем у линейного.

Сорбционные опыты проводились при 25° С при помощи пружинны весов Мак-Бена большой чувствительности в приборе, который вмест с методикой работы описан ранее [1].

Исследование проведено на следующих образцах каучука:

НК (смокед шитс)
СК, полиизопреновый, нефракционированный
СК, полиизопреновый, высокомолекулярная фракция
СКБ
СКБМ, нефракционированный
СКБМ, высокомолекулярная фракция
СК-1, СК 2, СК-3 } образцы, полученные поли меризацией при низких температурах.

Чтобы исключить влияние молекулярного веса на сорбционную спо собность (молекулярный вес СК обычно ниже, чем НК), два образца (СКБМ и полиизопреновый СК) фракционировались, и для сорбционных опытов были выбраны наиболее высокомолекулярные фракции.

Во всех опытах низкомолекулярным веществом служил н. гексан, взаимо действие которого с каучуками незначительно, и, следовательно, гибкость полимерных цепей можно приближенно считать неизменной в процессе смешения компонентов.

Результаты сорбционных опытов, проведенных на всех упомянутых выше образцах, представлены на рис. 1 в виде изотерм сорбции. Изотермы десорбции не приведены, так как все точки этих кривых совершенно точно укладываются на изотермах сорбции.

На оси абсцисс отложены равновесные значения относительного дав ления пара н. гексана — p/p^0, где p — давление пара над раствором p^0 — давление пара чистого растворителя; на оси ординат отложены количества сорбированного н. гека, приходящегося на на 1 г полимера — x/m.

Как видно из рисунка, все полученные изотермы сорбции описываются одной и той же кривой. Этот факт свидетельствует о том, что ни разветвленность цепей СК, ни различия молекулярных весов не влияют существенно на сорбционную способность исследованных нами каучуков, а следовательно, и на термодинамическую гибкость их цепей.

Кроме того, были проведены опыты сорбции н.гексана образцами резины, полученными на основе НК и полиизопренового СК. Сорбционные свойства этих образцов также описываются общей изотермой сорбции (рис. 2). Для сопоставления сорбционных свойств каучуков и резины на том же рисунке пунктиром приведена кривая рис. 1. Из рис. 2 видно, что

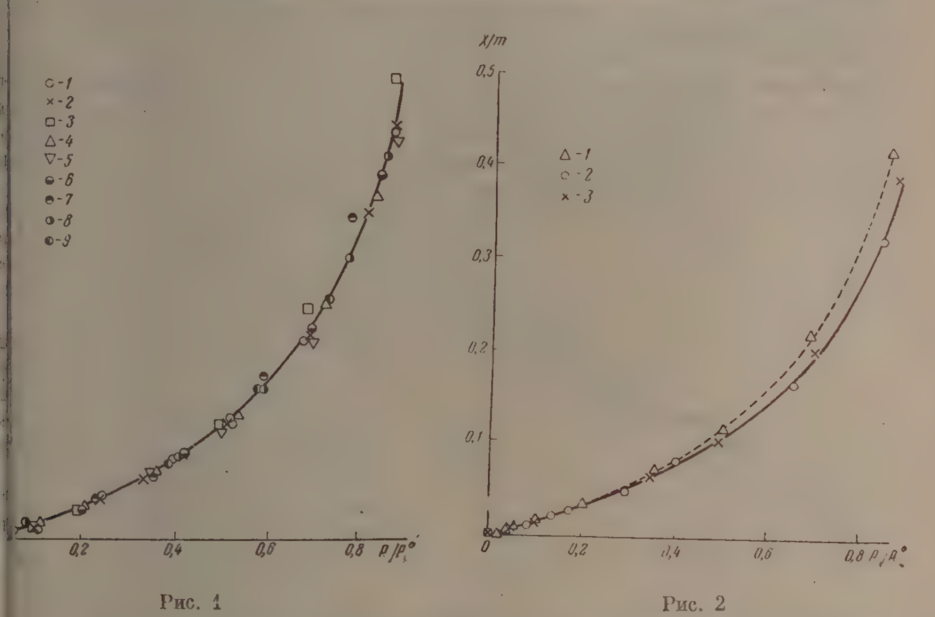


Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Сорбция н.гексана. *1* — НК, *2* — СКБ; *3* — полиизопреновый СК; *4* — высокомолекулярная фракция полиизопренового СК; *5* — СКБМ; *6* — высокомолекулярная фракция СКБМ; *7* — СК-1; 8 — СК-2; *9* — СК-3

Рис. 2. Сорбция н.гексана. *1* — натуральный каучук; *2* — резина из натурального каучука; *3* — резина из полиизопренового синтетического каучука

до 0,3 относительного давления н.гексана обе изотермы совпадают, из чего следует, что даже образование пространственной сетки не меняет степени гибкости цепей. Однако при дальнейшем увеличении относительного давления пара величина сорбции н.гексана резиной несколько меньше, чем у каучука, и изотерма ее проходит ниже. Этот факт, повидимому, связан с теми ограничениями проявления гибкости цепей, которые создаются наличием редко расположенных серных мостиков.

Таким образом на основании полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что все каучуки, как НК, так и СК, в высокоэластическом состоянии обладают весьма близким конфигурационным набором.

Что касается тех различий, которые наблюдаются при исследовании этих материалов механическими и структурными методами, то, повидимому, их следует приписать не различной гибкости цепей этих полимеров, а различиям в макроструктуре цепей.

ВЫВОДЫ

1. Получены изотермы сорбции н.гексана для ряда каучуков, находящихся в высокоэластическом состоянии.

2. Несмотря на различие в строении цепей натурального и синтетических каучуков, их сорбционные свойства описываются одной и той же изотермой сорбции.

3. На основании полученных результатов сделан вывод, что разветвленность цепей синтетических каучуков невелика и практически не изменяет степени гибкости цепей по сравнению с цепями натурального (линейного) каучука.

4. Наличие редкой пространственной сетки (образцы резины) также не меняет гибкости цепей.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
27. X. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Тагер, В. А. Каргин, Колл. журн., 10, 455, 1948.

ЭЛЕКТРОДВИЖУЩАЯ СИЛА ЭЛЕМЕНТОВ $Pb|PbCl_2|Cl_2$ и $Pb|PbCl_2$ — NaCl 50 мол. $\%|Cl_2$ В РАСПЛАВЛЕННОМ СОСТОЯНИИ

Л. Суский

Электродвижущая сила элемента $Pb|PbCl_2|Cl_2$ многократно исследо-валась различными экспериментальными методами [1—9]. Ранее анод этого элемента выполнялся из углерода, который насыщался хлором, подводимым извне [1—4]; в последнее время для этой цели применялся электролиз, а э. д. с. измерялась после отключения поляризующего тока [5—9]. Чтобы предупредить возможность химического взаимодействия между свинцом, растворенным в расплавленной соли, и хлором, диффундирующим из анодного пространства, применялись разные способы отделения анодного пространства от катодного *.

Одни авторы соединяли анодное и катодное пространства капилляром [3, 6], другие отделяли их стеклянной стенкой [5], третьи [8] вообще не отделяли анода от катода. Вследствие расхождений в методике измерений были получены разные значения для э. д. с. элемента $Pb|PbCl_2|Cl_2$ в пределах температур 500—750°C.

На рис. 1 показано рассеяние, которому подвергаются эти значения, собранные в трудах Грубе [5], а также Б. Ф. Маркова с соавторами [8].

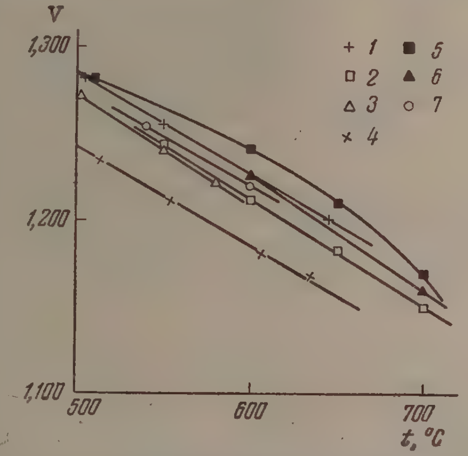


Рис. 1. Рассеяние значений э. д. с. элемента $Pb|PbCl_2|Cl_2$, полученных разными исследователями: *1* — работа [1], *2* — работа [3]; *3* — работа [4]; *4* — работа [5]; *5* — работа [6]; *6* — работа [7]; *7* — работа [8]

Все проведенные до сих пор исследования показывали наличие линейной зависимости между э. д. с. элемента и его температурой, и только Г. А. Абрамов и Л. Н. Ложкин [6], исследовавшие по коммутаторному методу напряжение разложения расплавленного $PbCl_2$ при применении защищенных вспомогательных электродов, получили нелинейную зависимость э. д. с. элемента от температуры. Данные, применяемые для расчета термодинамических значений (термодинамический потенциал образования $PbCl_2$, теплота плавления и т. д.), основаны на линейных зависимостях э. д. с. $Pb|PbCl_2|Cl_2$ от температуры [10].

Желая применить полуэлемент $Pb|PbCl_2$ — NaCl 50 мол. % в качестве электрода сравнения при некоторых электрохимических измерениях в расплавленных солях, я провел исследование э. д. с. элементов $Pb|PbCl_2|Cl_2$ и $Pb|PbCl_2$—NaCl 50 мол. $\%|Cl_2$, поскольку в этих случаях использовалась или стеклянная стенка между анодом и катодом, что де-

* Деполяризация, возникающая в результате такого рода реакции, как известно, ведет к большим погрешностям замера э. д. с. в расплавленных солях.

лает невозможным сравнение результатов [11], ввиду добавочного падения потенциала, или же элемент не был разделен на две отдельные камеры [8], что опять-таки понижает э. д. с. вследствие деполяризации.

В моих измерениях я старался получить результаты, не обремененные погрешностью деполяризации. С это целью мной применялись диафрагмы, предупреждающие возможность химического взаимодействия между хлором, диффундирующим от анода, и свинцом, растворенным в католите.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Элемент с обратимой э. д. с. получался насыщением электродов продуктами электролиза. С этой целью расплавленный $PbCl_2$ (или смесь его с NaCl) подвергался электролизу в стеклянном электролизере, в котором роль катода играл свинец, а анода — стержень из спектрально чистого углерода. Анодное и катодное пространства были разделены пористой стеклянной перегородкой или диафрагмой из порошка корунда. Два вида применяемых электролизеров указаны на рис. 2. В каждом из образцов сосудов имелись различные возможности передвижения металлического золя и, следовательно, разные возможности деполяризации.

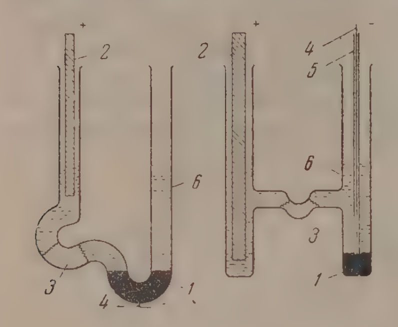


Рис. 2. Два вида электролизеров, применяемых при измерениях: *1* — свинцовый катод; *2* — угольный анод; *3* — диафрагма; *4* — катодный железный или молибденовый провод; *5* — керамическая изоляция; *6* — расплавленная соль

Мною были применены три вида подводов тока к катоду:

а) свинцовый катод на дне сосуда, к которому подведен ток при помощи железной или молибденовой проволоки, защищенной от соляной ванны керамической изоляцией;

б) свинцовый катод на дне сосуда; подвод тока молибденовой проволокой, заплавленной в стекло;

в) молибденовая проволока, погруженная в соляную ванну, со свинцом, осевшим на проволоке во время электролиза. Диафрагма не препятствовала прохождению расплавленной соли, но (что было констатировано визуально) была непроницаемой для металлического золя.

Сосуд был вставлен в электропечь сопротивления. Температура замерялась термопарой, Pt-PtRh, соединенной с самопишущим потенциометром типа Ортекс и находящейся у внешней поверхности электролизера. Точность отсчетов составляла $\pm 2,5°$. Электродвижущая сила замерялась компенсационной системой, состоящей из декадных сопротивлений класса 0,01% и лампового нулевого прибора с сеточным током порядка 10^{-8} А.

Для измерений применялся $PbCl_2$ марки «ч» завода химических реактивов г. Гливице, NaCl марки «ч. д. а.» этого же завода и 99,99% электролитически рафинированный свинец. Корунд для диафрагм получался путем обжига при температуре 1300° Al_2O_3, полученного из чистых реактивов.

Измерения велись следующим образом. В разогретый электролизер вводилась соль, а после ее расплавления в катодную часть — свинец и затем электроды. Электролиз проводился при постоянной температуре тока 0,1—0,05 А. Отсчет э. д. с. производился через 1—2 сек. после отключения тока, когда потенциалы обоих электродов достигали обратимого значения [8]. Значения отсчета достигали постоянства после 1,5 час. электролиза. С момента получения постоянных величин (± 2 mV), не изменяющихся в протяжении 0,5 часа, температура изменялась. После проведения ряда измерений в электролизерах обоих типов, а также при применении трех видов токоподводов к катоду и обоих видов диафрагм, была констатирована хорошая повторяемость результатов, если диафрагмы были достаточно плотны, т. е. если они препятствовали проникновению металлического золя в анодное пространство, что можно было констатировать визуально. В случае, когда золь проходил через диафрагму, получались более низкие результаты, которые для элемента $Pb|PbCl_2|Cl_2$ соответствовали значениям э. д. с., до сих пор считающимся в литературе руководящими [10]: 1,225 V при 600°, 1,140 V при 700°. Полученные мною значения э. д. с. для обоих элементов указаны на рис. 3. В результатах учтена поправка на термо-э.д.с., образующуюся в токоподводах. Ее значения рассчитаны по д'Ансу и Ляксу [12].

Для проверки полученных результатов я измерил также E_2 — э. д. с. элемента $Pb|PbCl_2|PbCl_2$ — NaCl 50 мол. %$|Pb$. Оба полуэлемента были отделены диафрагмой из спеченного стекла или корунда. В таблице со-

поставлены средние результаты э. д. с. ($\overline{E}_2$), полученной непосредственно для этого элемента, с результатами вычитания э. д. с. обоих химических элементов при данной температуре по рис. 3. Таблица доказывает удовлетворительное согласие результатов.

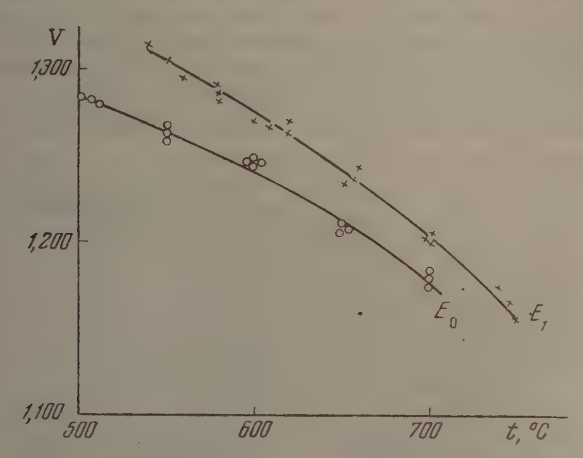


Рис. 3. Зависимость э. д. с. исследованных элементов от температуры. E_0— э. д. с. $Pb \mid PbCl_2 \mid Cl_2$; E_1 — э. д. с. $Pb \mid PbCl_2$— NaCl 50 мол.% $\mid Cl_2$

t, °C	E_2, mV	$E_1 - E_0$, mV	$\overline{E}_2$, mV
550	36	40	38
600	36	30	33
650	30	29	30
700	20	25	23

В таблице э. д. с. элементов $Pb \mid PbCl_2 \mid Cl_2$ обозначена E_0; э. д. с. элемента $Pb \mid PbCl_2$— NaCl 50 мол. % $\mid Cl_2$ обозначена E_1; $\overline{E}_2$ — среднее из значений E_2 и $E_1 - E_0$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные мною значения E_0 и E_1 указывают на нелинейную зависимость их от температуры. Я получил зависимость $E_0 = f(t)$, очень близкую к результатам Г. А. Абрамова и Л. Н. Ложкина [6]. Соответствующая кривая отличается лишь на несколько милливольт от кривой, указанной этими авторами, полученной путем коммутаторных измерений э. д. с. элемента, составленного из защищенных электродов. Мои результаты еще раз подтверждают правильность высказывания Г. А. Абрамова, что функция $E_0 = f(t)$ не может иметь линейного хода, так как изменение свободной энергии образования $PbCl_2$ не является линейной функцией температуры [см. дальше формулу (1)].

На основании значений C_p для Pb, Cl_2 и $PbCl_2$, сообщаемых Келли [13] и Фихте [10], получаем интегрированием уравнения Гиббса — Гельмгольца следующую зависимость изменения свободной энергии реакции образования $PbCl_2$ от температуры:

$$\Delta F^0 = \Delta H_0^0 - 27{,}91\, T \lg T + 0{,}28 \cdot 10^{-3}\, T^2 + zT, \qquad (1)$$

где ΔF^0 — изменение свободной энергии реакции образования $PbCl_2$, ΔH^0 — гипотетическое изменение энтальпии $PbCl_2$ при температуре абсолютного нуля; z — постоянная интегрирования.

Рассчитанные на основании результатов моих измерений значения $\Delta H^0 = -88\,210$ *кал/моль*, и $z = 117{,}95$ отличаются от данных Фихте [10], который, пользуясь прежними результатами измерений э. д. с. элемента $Pb\,|\,PbCl_2\,|\,Cl_2$, выполненных Лоренцом и Вельде [3], а также Вальтером и Гильдебрандом [4], указывает, что $\Delta H^0 = -90\,200$ *кал/моль* и $z = 121{,}23$. Фихте приводит теплоту плавления $PbCl_2$, рассчитанную на основании указанного значения для ΔH^0 3600 *кал/моль* при 498° С. Соответственное значение, рассчитанное на основании моих измерений, составляет 5600 *кал/моль*, что вполне согласно со значением, указываемым Келлейем, 5650 *кал/моль*, рассчитанным по точкам плавления смеси хлористого свинца с хлоридами других металлов [14]. Подсчитанное мною значение не расходится также значительно с теплотой плавления $PbCl_2$, указанной другими исследователями: Эргардт 5800 *кал/моль*, Гудвин и Кальмус 5150 *кал/моль*, Рудберг 5810 *кал/моль* [15].

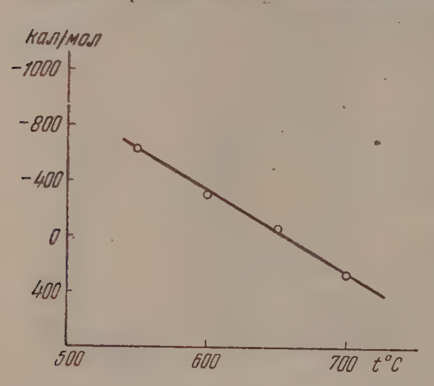


Рис. 4. Зависимость ΔF^* от температуры для смеси $PbCl_2$ — NaCl 50 мол. %

Значения э. д. с. элемента $Pb\,|\,Pb|Cl_2$ — NaCl 50 мол. $\%\,|\,Cl_2$, полученные мною, выше результатов Б. Ф. Маркова и соавторов [8], которые в своих исследованиях не применили диафрагмы, отделяющей анод от катода.

Результаты моих измерений E_1 хорошо проверяются при помощи замеров значения E_2 (см. таблицу).

Разность

$$\Delta F^* = \Delta F - F_i \text{ кал/моль} \tag{2}$$

(где ΔF — изменение свободной энергии образования $PbCl_2$ в смеси $PbCl_2$ — NaCl 50 мол. %; ΔF_i — то же самое значение для реакции образования $PbCl_2$ в той же концентрации в идеальной смеси); являющаяся мерой отклонения от состояния идеальной смеси [8] и выражающая изменение свободной энергии реакции взаимодействия составных частей смеси, отличается от значения [8].

Значение ΔF^* рассчитано было следующим образом:

$$\Delta F_i = F^0 + RT \ln x \text{ кал/моль} \tag{3}$$

где x — мольная доля $PbCl_2$ в смеси.

Отсюда, а также из (2) следует

$$\Delta F^* = F - F^0 - RT \ln x \text{ кал/моль}. \tag{4}$$

Так как известно, что

$$\Delta F - \Delta F^0 = 0{,}239\,nF(E_1 - E_0) = 0{,}239\,nF\overline{E}_2; \tag{5}$$

следовательно, из (4) и (5) вытекает

$$\Delta F^* = -0{,}239\,nF\overline{E}_2 - RT \ln x \text{ кал/моль}. \tag{6}$$

Рис. 4 изображает рассчитанные на основании моих результатов значения ΔF^* при разных температурах. Несмотря на количественные

расхождения, подтверждается вывод Б. Ф. Маркова с соавторами [8], что при $x = 0{,}551$ и температурах 550 и 660°C ΔF^* имеет отрицательное значение. По мнению авторов, это соответствует уменьшению под влиянием NaCl количества ионов Pb^{++}, не связанных с анионами в хлоридные комплексы. При температурах, более высоких, ΔF^* изменяет знак, и мы наблюдаем положительное отклонение от идеальной смеси. В интерпретации Б. Ф. Маркова с соавторами это соответствует увеличению количества свободных ионов Pb^{2+}. Такое предположение указывает на непостоянство существующих в смеси хлоридных комплексов при высших температурах.

Ввиду того что указанные на рис. 4 значения ΔF^* находятся в линейной зависимости от температуры, легко рассчитать разность молярных энтропий $PbCl_2$ в действительной и в идеальной смеси $S - S_i = \Delta S^*$. В пределах температур 550—700° C она составляет +5,7 *кал/моль градус*.

Следует отметить, что соответствие между измеренными значениями E_0, E_1 и E_2, а также между рассчитанной этим путем величиной теплоты плавления $PbCl_2$ и сообщаемыми Келли [13], подтверждает необходимость применения диафрагм при измерении э. д. с. в расплавленных солях. Методика измерений, состоящая в электролизе и замере э. д. с. после отключения тока, дает положительные результаты при применении диафрагм, отделяющих анодное пространство от катодного, но не вызывающих дополнительного падения потенциала, как, например, стеклянные стенки, применяемые Грубе и Рау [5], а также Н. Г. Човныком и Д. С. Пелькисом [11].

ВЫВОДЫ

1. Измерены э.д.с. элементов Pb| $PbCl_2$|Cl_2 и Pb|$PbCl_2$ — NaCl 50 мол. %|Cl_2 в интервале 500—750° C методом насыщения электродов продуктами электролиза при разделении анодного и катодного пространств перегородкой из пористого стекла или корунда.

2. В согласии с результатами Г. А. Абрамова с соавторами установлена нелинейная зависимость э. д. с. от температуры.

3. Совпадение вычисленной по э. д. с. теплоты плавления $PbCl_2$ (5600 *кал/моль*) с полученной Келли (5650 *кал/моль*) подтверждает необходимость применения диафрагм при измерениях э. д. с. в расплавленных солях.

Горно-металлургический институт
Краков

Поступила
22.XI.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. O. H. Weber, Zs. anorg. Chem., **21**, 305, 1899.
2. R. Suchy, Zs. anorg. Chem., **27**, 152, 1901.
3. R. Lorentz, F. Velde, Zs. Electrochem., **183**, 81, 1929.
4. A. Wachter, J. Hildebrand, Journ. Amer. Chem. Soc., **52**, 4655, 1930.
5. G. Grube, E. A. Rau, Zs. Electrochem., **40**, 352, 1934.
6. Г. А. Абрамов, Труды ЛПИ, № 4, вып. 1, 21, 1940; Г. А. Абрамов, Л. Н. Ложкин, Труды ЛПИ, № 4, вып. 1, 36, 47, 1940. Цитаты по Г. А. Абрамову, М. М. Ветюкову, И. Г. Гупало, А. А. Костюкову, Л. Н. Ложкину, Теоретические основы электрометаллургии алюминия, Металлургиздат, М., 1953.
7. С. И. Ремпель, И. Н. Озеряная, Журн. физ. химии, **25**, 1181, 1951.
8. Б. Ф. Марков, Ю. К. Делимарский, И. Д. Панченко, Журн. физ. химии, **28**, 1987, 1954.
9. S. Minc, B. Janaszewski, Roczniki Chemii, **28**, 513, 1954.
10. R. Fichte, Die thermodynamische Eigenschaften der Metallchloride, Berlin, 1953.
11. Н. Г. Човнык, Д. С. Пелькис, Журн. общей химии, **10**, 1443, 1940, Chem. Ab., **35**, 3520, 1941.
12. J. d'Ans, E. Lax, Taschenbuch fur Chemiker und Physiker, Berlin, 1943.
13. K. K. Kelley, Bull. Bur. Min, **371**, 1935.
14. K. K. Kelley, Bull. Bur. Min., **393**, 1936
15. Сб. Термические константы неорганических веществ, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 132.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ЖЕЛЕЗО-ХРОМОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА МЕЧЕНЫХ АТОМОВ

I. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРАТИРОВАНИЯ СЕРОУГЛЕРОДА И ТИОФЕНА

Ф. П. Ивановский, Р. С. Кальварская, Г. С. Бескова и Н. П. Соколова

Одним из методов удаления органических сернистых соединений из газов является гидрирование их до сероводорода водяным паром или водородом в присутствии катализатора [1—6]. Установлено, что в процессе каталитического гидрирования органических сернистых соединений происходит прежде всего сульфидирование катализатора. Только после завершения этой стадии процесса катализатор обретает стабильную каталитическую активность, однако гидрирование идет не всегда полно. При высоких температурах вероятны и побочные процессы, связанные с взаимодействием исходных органических соединений с продуктами реакции, что может быть устранено, повидимому, подбором соответствующих катализаторов. Однако для этого должен быть известен механизм гидрирования отдельных компонентов органической серы.

При очистке технологических газов от органической серы чаще всего имеют дело не с индивидуальными сернистыми соединениями, а со смесью CS_2, COS, C_4H_4S и RSH. Поэтому условия работы катализатора значительно осложняются.

Предметом данного исследования и является изучение методом меченых атомов характера взаимодействия сульфидированного катализатора с индивидуальными сернистыми соединениями в процессе гидрирования их до сероводорода. Эффективность метода меченых атомов в применении к исследованию каталитических процессов показана уже значительным числом работ [7—10].

Гидрирование сероуглерода или других компонентов органической серы до сероводорода может происходить по следующим двум схемам:

$$CS_2^{32} + 4H_2 = 2H_2S^{32} + CH_4 \quad (1)$$

или в две стадии:

$$H_2 + |FeS^{35}| = H_2S^{35} + |Fe|,$$

$$CS_2^{32} + 2|Fe| + 2H_2 = 2|FeS^{32}| + CH_4. \quad (2)$$

По радиоактивности продуктов реакции можно определить, какая из этих схем выражает течение процесса гидрирования.

При параллельном протекании процессов соотношение между ними можно определить, сопоставляя активность образовавшегося сероводорода с активностью серы катализатора.

Для решения вопроса о возможности применения радиоактивной серы в качестве индикатора для намеченного исследования необходимо было прежде всего проверить, не идут ли в условиях изучаемого процесса реакции изотопного обмена, при которых радиоактивный атом серы S^{35} может обменяться местом со своим устойчивым изотопом S^{32}. При этом введенная в катализатор |FeS| радиоактивная сера распределится за счет

побочных реакций

$$H_2S^{35} + CS_2^{32} \rightarrow CS_2^{35} + H_2S^{32}, \quad (3)$$

$$CS_2^{32} + |FeS^{35}| \rightarrow CS_2^{35} + |FeS^{32}|, \quad (4)$$

$$H_2S^{32} + |FeS^{35}| \rightarrow H_2S^{35} + |FeS^{32}|, \quad (5)$$

$$COS^{32} + |FeS^{35}| \rightarrow COS^{35} + |FeS^{32}|, \quad (6)$$

$$C_4H_4S^{32} + |FeS^{35}| \rightarrow C_4H_4S^{35} + |FeS^{32}|. \quad (7)$$

между различными компонентами реакции. В этом случае судить о механизме процесса по радиоактивности было бы уже невозможно. Предварительные исследования скоростей изотопного обмена между сульфидированным железо-хромовым катализатором и отдельными компонентами органической серы показали, что в системах (3)—(5) уже при 200° С процесс значительно заторможен, а в системе (7) изотопный обмен при этой температуре равен нулю; в системе (6) большие скорости изотопного обмена исключают возможность исследования механизма гидрирования сероокиси углерода при помощи метода меченых атомов даже при 200° С*.

Поэтому мы остановились на изучении механизма гидрирования именно сероуглерода и тиофена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа проводилась следующим образом. Готовили сульфидированный катализатор с меченым атомом серы по реакции

$$Fe_3O_4 + 3H_2S^{35} \rightarrow 3|FeS^{35}| + 4H_2O \quad (8)$$

и определяли радиоактивность серы катализатора. В дальнейшем гидрирование сероуглерода, сероокиси углерода и тиофена изучали на этом катализаторе. Под $|FeS|$ следует понимать сульфидированный железо-хромовый катализатор исходного состава: 87,95% Fe_2O_3; 7,9%, CrO_3; 3,66% SO_4; 0,31% CaO и 1,08% MgO.

При продолжительном испытании в условиях очистки от органической серы коксового газа катализатор в значительной степени просульфидировался и содержал около 26% серы. Все экспериментальные исследования проведены с этим, в значительной степени просульфидированным, промышленным образцом железо-хромового катализатора.

В качестве индикатора в работе использован радиоактивный изотоп серы S^{35}, с периодом полураспада 87,2 дня. Малая энергия излучаемых радиоактивной серой β-частиц обусловила необходимость применения торцевых счетчиков, тщательного соблюдения условий подготовки образцов к измерению и учета самопоглощения излучений в слое самого осадка.

Для радиометрических измерений мы пользовались осадками сернокислого бария.

Изучение процесса каталитического гидрирования органических сернистых соединений проводили в динамических условиях на установке, схематично изображенной на рисунке.

Газ с дозированным количеством серусодержащего компонента пропускали через нагретый до определенной температуры катализатор. После того как устанавливалась стационарность процесса, о чем судили по балансу серы на входе и выходе системы, анализировали раздельно продукты реакции, определяли количество и радиоактивность каждого компонента. Дозировку сернистых соединений и газовую смесь осуществляли насыщением части газа при низкой температуре парами сероуглерода или

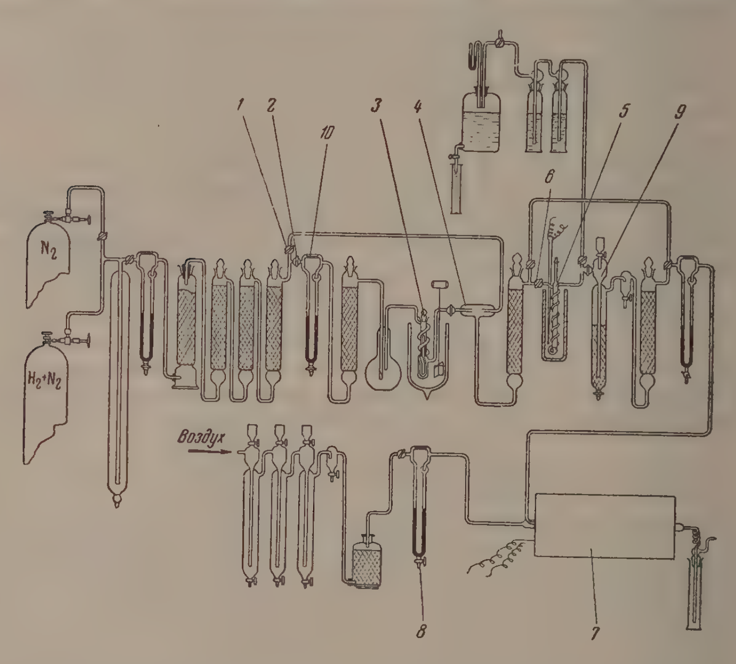
---

* Данные по исследованию изотопного обмена в системах (3)—(7) будут опубликованы в следующем номере.

тиофена с последующим разбавлением газового потока. Концентрацию сернистых соединений в газе поддерживали равной 1÷1,5 *мг/л*. Каталитическая трубка размещалась в медном блоке, обогреваемом током, температуру печи поддерживали с точностью 2—3°.

При работе газ из баллона (см. рисунок) пропускали последовательно для очистки от кислорода при 200° С через колонку с окисью меди, нанесенной на силикагель, реометр и осушительную систему с хлористым кальцием, твердой калийной щелочью и пятиокисью фосфора.

Краны *1* и *2* разделяли газовый поток на две части, из которых одна через реометр *8* проходила в насытитель *3*, содержащий сероуглерод или тиофен, а другая — непосредственно в смеситель *4*. Насытитель был погружен в сосуд Дьюара с охлаждающей смесью из ацетона и твердой углекислоты в случае сероуглерода и из льда с водой



1, 2, 6 — Кран двухходовой; *3* — насытитель; *4* — смеситель; *5* — каталитическая трубка; *7* — трубчатая печь; *8, 10* — реометры; *9* — колонка с реактивом реометра Фишера

в случае тиофена. Насыщенный сероуглеродом или тиофеном газ присоединялся к остальному газовому потоку в смесителе *4* и направлялся в каталитическую трубку *5*, а затем в аналитическую систему.

Время от времени проверялась концентрация органической серы в исходном газе. В этом случае при закрытом кране *6* газ, минуя каталитическую трубку, направлялся на сжигание в печь *7*. Образующийся SO_2 улавливали 3%-ным раствором перекиси водорода, а затем оттитровывали щелочью.

Сжигание органической серы производили при 750° С с большим избытком воздуха, который засасывали из атмосферы водоструйным насосом, пропуская его через промывные и осушительные колонны, и замеряли реометром *8*.

Вся экспериментальная установка была собрана из стекла и соединена на шлифах и спаях.

В тех случаях, когда продукты реакции содержали только один компонент органической серы, количество его определяли, как указано выше, сжиганием. Из этой же пробы осаждали сульфат бария, который подвергали затем радиометрическому измерению.

Если продукты реакции содержали сероводород и сероуглерод (или тиофен), то для их количественного определения делили анализируемый газ на два потока: в одном из них определяли сероводород поглощением его ацетатом калия с последующим иодометрическим определением образовавшегося сульфида кадмия; другой поток пропускали через колонку *9* со щелочным раствором железосинеродистого калия для удаления сероводорода, после чего сероуглерод (или тиофен) определяли сжиганием.

Определение активности сероводорода производили после окисления его до сульфат-иона. Последний осаждали затем в виде сернокислого бария и использовали в качестве образцов для измерения активности.

Объемную скорость газа поддерживали равной в случае сероуглерода 1200 час.$^{-1}$, в случае тиофена 1000 час.$^{-1}$.

При работе время от времени проверяли баланс серы на входе и выходе системы и на основании этих данных судили о том, установился ли процесс гидрирования. Только после того, как достигалась стационарность процесса, приступали к анализу продуктов реакции: определяли процент конверсии CS_2 или C_4H_4S и радиоактивность каждого компонента. Обычно для анализа забирали весь проходивший через катализатор газ. Последний делили на два потока для раздельного определения H_2S и CS_2 или C_4H_4S или суммарно сжигали до SO_2. Переключая газ то на раздельное, то на суммарное определение, получали пробы, которые использовали для определения активности H_2S, CS_2 или C_4H_4S или суммарной активности продуктов реакции $H_2S + CS_2$ или $H_2S + C_4H_4S$.

Гидрирование сероуглерода. Были проведены две серии опытов в присутствии сульфидированного катализатора с меченым атомом серы $|FeS^{35}|$. Удельная активность меченой серы в катализаторе была в обоих случаях различна и соответствовала 2100 и 380 имп./мин.

Механизм гидрирования сероуглерода изучался при температуре 200° С.

Экспериментальные данные, полученные при гидрировании сероуглерода на железо-хромовом катализаторе, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Распределение активной серы S^{35} в продуктах каталитического гидрирования сероуглерода при 200° С

Активность, имп./мин.				Конверсия CS_2 в H_2S (%)	Отношение активностей $\frac{H_2S + CS_2}{\|FeS\|}$
$\|FeS\|$	H_2S	CS_2	$H_2S + CS_2$		
2100	730	640	670	35	32
380	180	150	155	45	40

Гидрирование тиофена проводилось при 300° С. Наличие обмена в системе (7) при 300 °С хотя и оставляло некоторое сомнение в возможности проведения исследований при этой температуре, но нам казалось, что сопоставление активности образующегося сероводорода с активностью серы катализатора позволит все же разграничить эффект изотопного обмена от основного эффекта, связанного с гидрированием тиофена.

Опыты по гидрированию тиофена проводились так же, как и при исследовании гидрирования сероуглерода. На катализатор подавали водород с дозированным количеством тиофена. Объемная скорость водорода поддерживалась равной 1000 час.$^{-1}$. Концентрация тиофена в газе была порядка $1 \div 1{,}5$ *мг/л*. Экспериментальные данные по гидрированию тиофена приведены в табл. 2.

Таблица 2

Распределение меченого атома серы S^{35} в продуктах гидрирования тиофена при 300° С. $C_4H_4S^{32}$— H_2 — $|FeS^{35}|$

Активность $\|FeS\|$ имп/мин.	Активность продуктов реакции имп/мин.		% конверсии
	C_4H_4S	H_2S	
800	5	795	5
790	0	770	
610	9	560	7

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Данные табл. 1 относятся к исследованию системы (4). Из рассмотрения этих данных следует, что если бы водород взаимодействовал непосредственно с молекулой сероуглерода по схеме (1), то образовавшийся сероводород и непрореагировавший сероуглерод были бы неактивными, так как приобрести активность за счет последующего изотопного обмена с «меченым» сульфидированным катализатором $|FeS^{35}|$ при 200°C эти компоненты не могли. Тот факт, что при гидрировании неактивного сероуглерода CS_2^{32} был получен активный сероводород H_2S^{35}, свидетельствует о том, что процесс идет через восстановление «меченого» сульфидированного катализатора $|FeS^{35}|$ и последующее сульфидирование восстановленного катализатора за счет сероуглерода снова до $|FeS^{32}|$ по схеме (2).

Согласно этой схеме, концентрация меченого атома в образующемся сероводороде должна соответствовать таковой в сульфидированном катализаторе.

Как видно из табл. 1, в наших опытах такого соответствия не наблюдалось. Активность образовавшегося сероводорода оказалась ниже активности катализатора. Это обстоятельство могло бы быть объяснено тем, что процесс идет одновременно как через гидрирование «меченого» сульфидированного катализатора с образованием активного сероводорда H_2S^{35} по схеме 2, так и через непосредственное гидрирование молекулы CS_2^{32} с образованием неактивного сероводорода H_2S^{32} по схеме 1. В этом случае, действительно, определяемая нами активность сероводорода (суммарного) была бы ниже активности серы катализатора, но непрореагировавший сероуглерод должен был бы при этом оставаться неактивным. Обнаруженная в нашем случае (табл. 1) активность непрореагировавшего сероуглерода несколько затемнила картину исследования.

Было установлено, что обмен изотопов серы в системах (3)—(5) при 200° C отсутствует. Поэтому для объяснения возникшей активности сероуглерода оставалось предположить, что в присутствие катализатора $|FeS^{35}|$ резко возрастает скорость изотопного обмена между образующимся активным сероводородом H_2S^{35} и непрореагировавшим неактивным сероуглеродом.

Экспериментальная проверка изотопного обмена в системе

$$CS_2 — H_2S — |FeS| — N_2$$

при 200° C показала, что в присутствие катализатора обмен изотопов серы между сероуглеродом и сероводородом идет действительно с большой скоростью. Так, при обмене между CS_2^{32} и H_2S^{35} в присутствие меченого катализатора $|FeS^{35}|$ в системе

$$CS_2^{32} — H_2S^{35} — |FeS^{35}| — N_2 \qquad (9)$$

(концентрация активной серы S^{35} в сероводороде и в катализаторе была различна), и при обмене между меченым катализатором $|FeS^{35}|$ и неактивными сероуглеродом и сероводородом по схеме

$$CS_2^{32} — H_2S^{32} — |FeS^{35}| — N_2 \qquad (10)$$

были получены следующие результаты (см. табл. 3).

Экспериментальные данные показывают, что сероводород и сероуглерод обменивают свою серу с серой сульфидировавного катализатора всего на 4—5%, в то время как между собой сероводород и сероуглерод обменивают серу с большой скоростью: при 20° C и объемной скорости 1200 час.$^{-1}$ изотопный обмен идет на 52%.

Из рассмотрения приведенных выше двух схем гидрирования следует, что меченая сера в продукты реакции может входить только по схеме (2).

Таблица 3

Изотопный обмен в системе CS_2— H_2S — | FeS | — N_2 при 200° С. Распределение активной серы после опыта

Формулы	Активность, имп/мин.			% обмена
	| FeS |	H_2S	CS_2	
(9)	400	570	300	52
(10)	400	18	18	4,5

Дальнейшее распределение активной серы между сероводородом и непрореагировавшим сероуглеродом происходит только за счет изотопного обмена, идущего в присутствие катализатора с большой скоростью.

Если сопоставить данные по проценту конверсии сероуглерода в сероводород с данными по средней активности $H_2S + CS_2$, отнесенных к активности катализатора (табл. 2), то можно отметить их близкое соответствие, которое нельзя считать случайным. Оно свидетельствует о том, что в условиях нашего эксперимента гидрирование идет только по схеме (2), т. е. через восстановление сульфидированного катализатора с образованием меченого сероводорода. Активность образующегося сероводорода в первый момент действительно соответствует активности серы катализатора, но впоследствии за счет изотопного обмена между H_2S^{35} и CS^{32} меченая сера распределяется между обоими компонентами. Чем выше будет степень превращения CS_2 в H_2S, тем выше должна быть и средняя активность компонентов реакции. Если бы наряду со схемой (2) процесс шел еще и по схеме (1), приводящей к образованию неактивного сероводорода, то соответствия между процентом конверсии и относительной активностью $H_2S + CS_2$ не было бы. Процент конверсии был бы выше, чем средняя активность $H_2S + CS_2$. В пределе, если бы процесс гидрирования сероуглерода шел только по схеме (1), можно было бы получить высокий процент конверсии при нулевой активности H_2S и CS_2.

Из изложенного следует, что если наличие в продуктах реакции активного сероводорода H_2S^{35} подтверждает принципиальную возможность схемы (2), то соответствие между процентом конверсии сероуглерода в сероводород и относительной активностью продуктов реакции $H_2S + CS_2$ указывает на то, что при 200°С гидрирование сероуглерода идет исключительно по схеме (2).

При более высоких температурах, может быть, и скажется в какой-то степени участие в процессе схемы (1), однако проверить это экспериментально при помощи метода меченых атомов невозможно из-за возрастания скорости изотопного обмена между компонентами реакции. Что касается превращений тиофена, то образование при гидрировании нерадиоактивного тиофена в продуктах реакции активного сероводорода показывает, что процесс идет, по аналогии с гидрированием сероуглерода, по схеме (2) в две поочередные стадии:

$$H_2 + |FeS^{35}| \rightarrow H_2S^{35} + |Fe|,$$

$$|Fe| + C_4H_4S^{32} + 3H_2 \rightarrow |FeS^{32}| + C_4H_{10}.$$

Изотопный обмен между тиофеном и сероводородом и в присутствии катализатора, повидимому, отсутствует: непрореагировавший тиофен остался после опыта неактивным, а образовавшийся сероводород соответствует по активности сере катализатора. Наличие при 300°С изотопного обмена между образовавшимся сероводородом и сульфидированным катализатором [система (5)] не изменил активности сероводорода, так как обмен шел между

атомами одного и того же изотопного состава. Сероводород образовалс за счет серы катализатора и продолжал обмениваться только с серой ка тализатора.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что при каталитическом гидрировании сероуглерода тиофена процесс идет по одному механизму через образование промежуто ных соединений с катализатором в две стадии — образование сульфидо и их восстановление.

2. Обнаружен изотопный обмен между сероводородом и сероуглеродо в присутствии сульфидированного катализатора при 200° С. Реакци может быть использована в качестве метода введения меченого атома S в молекулу сероуглерода.

Институт азотной промышленности
Москва

Поступила
3. I. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. B. Neumann u. E. Altman, Z. Electrochem. 37, 767, 173, 1931.
2. B. Terras u. E. Sasse, Z. angew. Chem., 47, 238, 1934.
3. А. В. Авдеева, М. А. Людковская, Журн. прикл. химии, 12, 82 1937.
4. E. Maxted u. A. Marsden, Journ. Soc. Chem. Ind., 65, 51, 1946.
5. O. Fuchs, H. Brendlein, Ang. Chem., 52, 49, 1939.
6. K. Bunte u. F. Lorenz, GWF, 39, 765, 1932.
7. С. З. Рогинский, Н. И. Кейер, Изв. АН СССР ОХН, № 1, 27, 1950.
8. Н. И. Кейер, Усп. химии, 19, 9, 1950.
9. J. T. Kummer, T. W. Dewitt, T. H. Emmett, Journ. Amer. Chem. Soc. 70, 3632, 1948.
10. С. М. Карпачева, А. М. Розен, ДАН, 68, 1057, 1949.

ОБОГАЩЕНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ РТУТИ

В. Д. Нефедов, Е. Н. Синотова и В. И. Кацапов

Ртуть относится к элементам, методы изолирования радиоактивных изотопов которых из облученных тепловыми нейтронами соединений до настоящего времени не были развиты [1, 2].

Настоящая работа является первой попыткой распространить метод обогащения, основанный на использовании явления отдачи при эмиссии γ-квантов захвата, на радиоактивные изотопы этого элемента.

Существенно отметить, что возможность решения подобной задачи явилась следствием проводимых нашей лабораторией систематических исследований в области изотопного обмена в ртутьорганических соединениях. Эти исследования позволили получить ряд важных кинетических характеристик и установить общий механизм изотопного обмена центрального атома ртути в металлоорганических производных алифатического и ароматического рядов. Последнее, в свою очередь, позволило сделать разумный выбор исходного металлоорганического соединения ртути и условий изолирования ее радиоактивных изотопов.

Обогащение радиоактивных изотопов ртути представляет большой интерес не только с точки зрения возможности увеличения удельной активности полученных в результате процесса (n, γ) радиоактивных препаратов, но и позволяет установить ряд интересных в теоретическом отношении явлений и фактов. К числу последних, прежде всего, относятся увеличение выхода радиоактивных атомов в том случае, когда радиоактивный изотоп элемента существует в изомерных состояниях, и возможное в связи с этим смещение изотопного состава в обогащенных фракциях.

Если учесть, что энергия химической связи для различных изотопов средних и тяжелых элементов практически одна и та же, то смещение изотопного состава может явиться или следствием различий в спектрах-γ-лучей захвата, или результатом наличия у некоторых радиоактивных изотопов изомерных состояний.

В последнем случае возможен дополнительный выход радиоактивных атомов за счет нарушения химических связей при изомерных переходах вследствие явления внутренней конверсии [3]. Исходя из этого, можно ожидать, что выделение радиоактивных изотопов ртути из облученного более или менее длительное время медленными нейтронами металлоорганического соединения должно привести к изменению соотношения между числом атомов Hg^{197} (основное состояние) и Hg^{203}. Изучение этого вопроса точно так же, как и изучение возможности разделения ядерных изомеров ртути, является задачей наших дальнейших исследований.

В результате облучения ртути тепловыми нейтронами по реакции (n, γ) может возникнуть ряд радиоактивных изотопов (табл. 1) [4].

В нашем случае, когда время облучения не превышало 5 час., мы могли иметь дело лишь с радиоактивными изотопами Hg^{197m_2}(T = 23 часа), Hg^{197} (T = 65 час.) и Hg^{205} (T = 5,5 мин.). Последний, однако, успевал распасться до начала выделения. Таким образом в конечном счете, мы проводили работу с изомерами Hg^{197}.

В качестве исходного соединения для концентрирования радиоактивных изотопов ртути мы выбрали ее диэтилпроизводное, которое было синтезировано нами по одному из описанных в литературе методов [5]. Пре-

Таблица 1

Элемент	Массовое число	Содержание в природной смеси в %	Сечение активации в барнах	Период полураспада
$_{80}Hg$	196	0,151	3100±1000*	—
	197 m_2	—	—	23,2
	197	—	—	65 час.
	202	29,8	3,0±0,8	—
	203	—	—	47,9 дня
	204	6,85	0,43±0,1	—
	205	—	—	5,5 мин.

* Сечение поглощения.

парат диэтилртути очищался двукратной перегонкой в вакууме и имел константы, совпадающие с литературными данными [5]. Особое внимание было обращено на отсутствие в препарате следов брома, что контролировалось при помощи чувствительной аналитической реакции на бром-ион.

Метод изолирования радиоактивных изотопов ртути из облученного тепловыми нейтронами препарата диэтилртути состоял в адсорбционном захвате их осадками двуокиси марганца.

Для этой цели в 125 *г* облученной диэтилртути, к которой предварительно был прибавлен 1 *мл* насыщенного ацетонного раствора $MnSO_4$, вводились 4 *мл* ацетонного раствора перманганата натрия, содержащего 0,1 *г* $NaMnO_4$; избыток марганцовокислого натрия восстанавливался добавлением насыщенного раствора $MnSO_4$ в ацетоне. При этом выделялся бурый объемистый осадок MnO_2, который адсорбировал ушедшую из соединения вследствие радиоактивной отдачи ртуть.

Возможность получения этим методом радиохимически чистых препаратов обеспечивалась отсутствием в исходном соединении других заметно активирующихся] элементов.

Осадок двуокиси марганца отделялся фильтрованием через бумажный фильтр на воронке Бюхнера, тщательно промывался 100 *мл* абсолютного эфира и сушился просасыванием воздуха через фильтр. Полученный таким образом препарат помещался в герметическую камеру под торцовый счетчик, и производилось снятие кривой распада.

В дальнейшем осадок анализировался на содержание в нем ртути дитизоновым методом [6], который был нами изменен применительно к данному случаю. Поэтому мы считаем во можным привести достаточно подробное его описание.

Соли Hg II легко реагируют с избытком дитизона в довольно сильно кислой среде (1 *N* минеральной кислоте), образуя кетокомплекс, растворимый в четыреххлористом углероде или хлороформе с оранжевой окраской. Для определения ртути посредством дитизона наиболее пригоден метод смешанной окраски, причем можно применять раствор дитизона как в четыреххлористом углероде, так и в хлороформе.

Мы применяли 0,003% (вес/объем) раствор дитизона в хлороформе; 0,1%-ный стандартный раствор ртути, который приготовлялся растворением 0,1797 *г* $HgBr_2$ в 100 *мл* 1 *N* серной кислоты. Разбавлением 1 *N* серной кислотой приготовлялся раствор с концентрацией 0,001% (последний раствор лучше иметь свежеприготовленным) и 5%-ный раствор щавелевой кислоты в 1 *N* серной кислоте.

При анализе двуокись марганца, содержащая ртуть, растворялась в 5%-ном растворе щавелевой кислоты, и аликвотная часть этого раствора отбиралась для определения в ней ртути.

В 10 *мл* 0,001%-ного раствора ртути вводился сернокислый раствор двухвалентного марганца, полученный восстановлением того же количества двуокиси марганца 5%-ным раствором щавелевой кислоты. Затем стандартные растворы и пятая часть анализи-

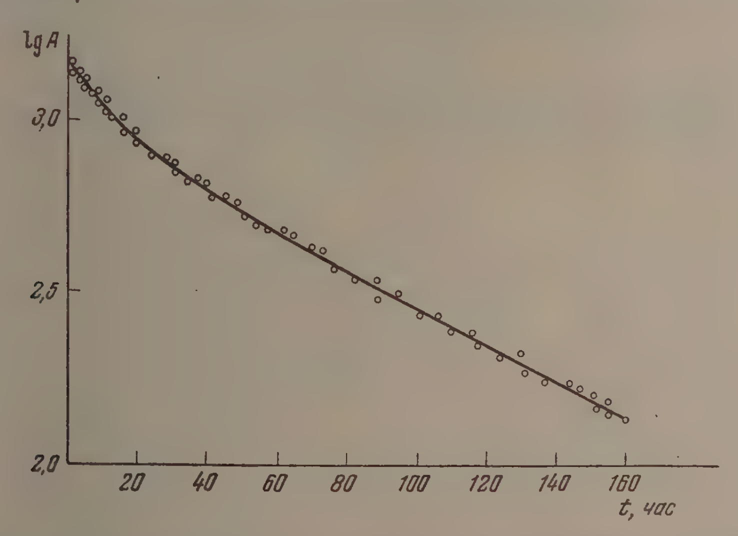
руемого встряхивались с 10 *мл* 0,003% раствора дитизона в хлороформе в делительной воронке. Раствор дитизона ртути в хлороформе должен быть совершенно прозрачным. Концентрация ртути в экстрактах, полученных встряхиванием со стандартными растворами, доводилась до 5 — 10 γ на 1 *мл* путем разбавления экстрактов хлороформом.

Измерения оптической плотности проводились с синим светофильтром на фотоэлектроколориметре. Результаты измерений приведены в табл. 2, где $E = E' - E''$ — экстинкция, обусловленная дитизонатом Hg II; E' — экстинкция, обусловленная дитизонатом ртути и дитизоном; E'' — экстинкция, обусловленная дитизоном при данной концентрации его, c — концентрация ртути.

Таблица 2

Концентрация ртути в γ/*мл*	E'	E''	E
10	0,604	0,482	0,122
5	0,308	0,243	0,065
c_x	0,551	0,483	0,068

Исходя из полученных значений экстинкций стандартных и исследуемого растворов, концентрация ртути в последнем оказалась равной 5,4 γ/*мл*, что в пересчете на весь анализируемый раствор дало количество, равное 270 γ.



Выход радиоактивной ртути определялся измерением на γ-счетчике облученной диэтилртути до и после выделения из нее неорганической формы. Данные жидкостных измерений были исправлены на небольшое разбавление диэтилртути растворами, применяемыми при изолировании. При этом из 97 *г* ртути, содержащейся в исходном препарате, при фоне кюветы 38 имп./мин. и активности облученного препарата до выделения 177,4 имп./мин. было выделено 67% радиоактивной ртути. Активность облученного препарата после выделения равнялась 85,2 имп./мин., а фактор обогащения составил $2{,}5 \cdot 10^5$.

Снятие кривой распада выделенной ртути на двуокиси марганца показало, что мы имели дело с изомерами Hg^{197} (см. рисунок).

Отделение ртути от носителя может быть выполнено при помощи методов, основанных на летучести ртути и ее производных [6].

В заключение следует отметить возможность применения для целей обогащения радиоактивных изотопов ртути ряда других полных дипро-

изводных и, в частности, диметилртути. Последнее соединение должно иметь ряд преимуществ по сравнению с использованной нами диэтилртутью (большее содержание ртути, бо́льшая устойчивость по отношению к фотолизу и т. д.). Металлоорганические производные ароматического ряда в силу подвижности их центрального атома не могут служить в качестве исходных соединений для обогащения радиоактивных изотопов ртути.

ВЫВОДЫ

1. Разработан метод обогащения радиоактивной ртути при помощи диэтилртути, позволивший получить фактор обогащения $2{,}5 \cdot 10^5$ при выходе радиоактивной ртути в 67%.

2. Высказано предположение о возможности применения для целей обогащения радиоактивной ртути других полных алифатических производных, в частности диметилртути.

Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова

Поступила 3.II. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Мурин, В. Д. Нефедов, Усп. химии, 21, 534, 1952.
2. Ан. Н. Несмеянов, А. В. Лапицкий, Н. П. Руденко, Получение радиоактивных изотопов, Госхимиздат, 1954.
3. М. И. Корсунский, Изомерия атомных ядер, ГИТТЛ, 1954.
4. J. Hollander, I. Perlman, G. Seaborg, Rev. Mod. Phys., 25, 469, 1953.
5. А. Н. Несмеянов, К. А. Кочешков, Синтетические методы в области металлоорганических соединений ртути, Изд-во АН СССР, № 3, 16, 1945.
6. Е. Б. Сендэл, Колориметрическое определение следов металлов, Госхимиздат, 1949, стр. 410.

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ТЯЖЕЛОГО ИЗОТОПА АЗОТА ТЕРМОДИФФУЗИЕЙ

Б. А. Геллер

Нами была построена установка для газовой термодиффузии и в ней проведен ряд опытов по концентрированию тяжелого изотопа азота N^{15}. Концентраты N^{15} были применены для изучения механизма конденсации ароматических аминов [1]. В этой статье описывается установка и проведенные на ней опыты, в которых было достигнуто обогащение до 13% N^{15}.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Установка (рис. 1) состояла из шести колонок по 3,5 *м* и одной в 1 *м*. Медные и латунные разделительные трубки (рис. 2) имели внутренний диаметр 10 *мм*. Нихромовая проволока диаметром 0,6 *мм* натягивалась внизу пружиной и нагревалась переменным током до ~ 800° С. Температура проволоки определялась по ее удлинению, и в дальнейшем контролировалась по току накала. Проволока центрировалась в трубке через каждые 0,5 *м* распорками из прокаленного пирофиллита.

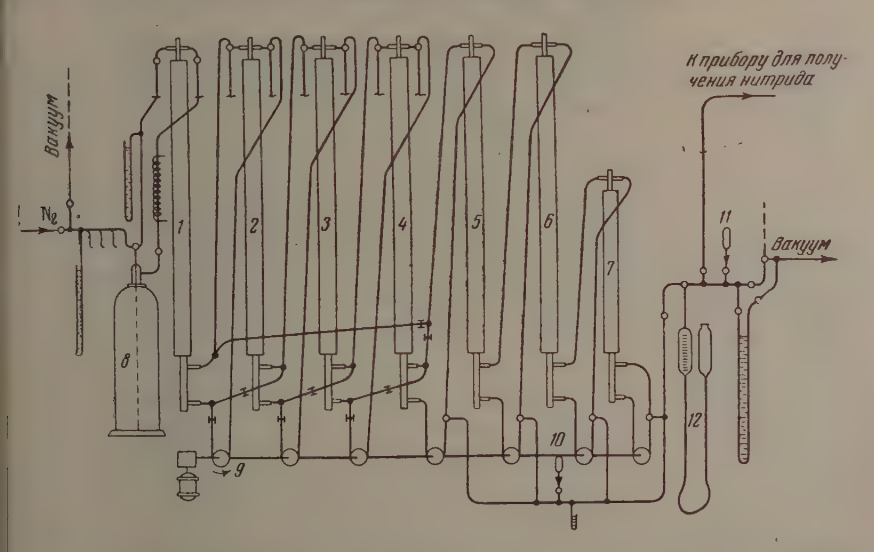


Рис. 1. Схема термодиффузионной установки. *1—7* — колонки; *8* — верхний резервуар (остальные три не показаны); *9* — насосы; *10—11* — ампулы для отбора проб; *12* — сосуд для отбора концентрата

Соединительные трубки между колонками имели внутренний диаметр 2—3 *мм* с целью уменьшения лишнего объема и, благодаря этому, времени достижения равновесия. В таких узких трубках тепловая конвекция была бы недостаточной для циркуляции. Поэтому были применены семь шланговых насосов, которые находились на одном валу и вращались от мотора с редуктором со скоростью около 2 об/мин. Это соответствовало скорости циркуляции ~0,4 *л/час*, что было по расчету достаточным для выравнивания состава газа между верхом одной и низом предыдущей колонки.

Колонки соединялись между собою таким образом, что могли работать как по каскадной схеме, так и последовательно. Каскадная схема позволяла в небольшой срок достичь равновесия в установке и накопить в ней большие количества тяжелого

изотопа азота, чем за то же время при последовательном соединении. При каскадной схеме первые четыре колонки соединялись параллельно, причем каждая из них имела отдельный верхний резервуар большого объема, а нижние резервуары соединялись вместе, и концентрат из них одним насосом перекачивался на верх пятой колонки. Пятая, шестая и седьмая колонки соединялись последовательно. Эффективность первых пяти колонок была приблизительно по 100 теоретических тарелок (ТТ), шестой — 160 ТТ (благодаря помещенным в трубке шайбам с отверстиями), а седьмой — 40 ТТ*. Общая эффективность каскада отвечала 410 ТТ. При помощи кранов и винтовых зажимов все колонки могли переключаться последовательно, образуя установку длиной 22 *м* с эффективностью в 730 ТТ. Три верхних резервуара при этом отключались.

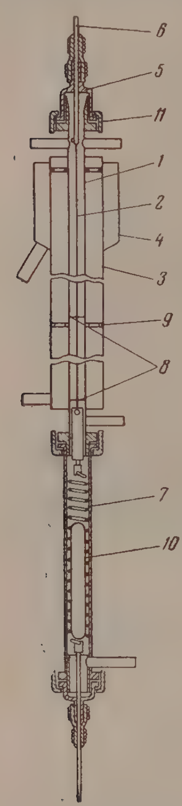


Рис. 2. Устройство термодиффузионной колонки. *1* — разделительная трубка; *2* — нагревательная нихромовая проволока; *3* — холодильник; *4* — воронка; *5* — эбонитовые колпачки; *6* — токоподводящие стержни; *7* — нижний резервуар; *8* — центрирующие распорки нити; *9* — центрирующие шайбы, *10* — ампула для уменьшения лишнего объема, *11* — прокладки

Верхние резервуары были изготовлены из стальных газовых баллонов по 36 *л* и соединялись с верхами колонок трубками диаметром 17 *мм*, снабженными электрическими обогревателями для тепловой конвекции.

Установка была автоматизирована таким образом, чтобы при прекращении подачи воды ток выключался. Для этого на верху двух колонок были установлены поплавковые контакторы, связанные с реле, питающимся от аккумулятора, и автоматическим рубильником.

Отбор проб и концентрата производился через гребенку, соединенную с четырьмя последними колонками.

Азот, не содержащий аргона, приготовлялся из хлористого аммония и нитрита натрия и собирался в газометр емкостью 250 *л*. Перед впуском в установку азот очищался последовательным пропусканием через NaOH, пирогаллол, $CaCl_2$, натронную известь, печь с накаленной медью, $CaCl_2$, твердый KOH и ловушку, погруженную в жидкий воздух. После такой очистки азот содержал еще 0,1% кислорода.

Расчет по теории А. И. Бродского [2] для установки эффективностью в 730 ТТ (с коэффициентом разделения 1,006 молекул $N^{14}N^{15}$ и N_2^{14}) показывает, что при работе установки, заполненной природным азотом, с последовательно соединенными колонками равновесие должно устанавливаться за 126 суток при достижении на «тяжелом» конце 18,5% N^{15}. В каскаде равновесная концентрация 4,1% N^{15} достигается за 5 суток. Поэтому общее время достижения равновесия при переключении с каскадной схемы на последовательное соединение уменьшится на 12 суток, так как для обогащения до 4,1% N^{15} при последовательном соединении необходимо 17 суток.

Опыт проводился следующим образом. Заполненная азотом при 1 *атм* установка работала сначала по каскадной схеме. После шести суток, когда обогащение на «тяжелом» конце достигло около 4% N^{15}, колонки переключались последовательно с одним верхним резервуаром в начале установки. После аварии насоса, в результате которой концентрация N^{15} на «тяжелом» конце снизилась до 1,73%, установка продолжала работать 54 суток с последовательно соединенными колонками до тех пор, пока не было достигнуто обогащение около 11,5% N^{15}. После этого был начат отбор концентрата, который продолжался с перерывами 72 суток. Отбор производился один раз в сутки в калиброванный сосуд со ртутью. Скорость отбора менялась в различные периоды для определения его максимальной величины. Критерием правильной величины отбора было содержание N^{15} в концентрате до и после периода отбора. Один раз азот в верхнем резервуаре был заменен свежим, чтобы обеднение газа тяжелым изотопом не сказалось на обогащении.

Опыт продолжался в общей сложности 213 суток. Отобранный при опыте концентрат N^{15} переводился в прибор, где очищался от кислорода в пирогаллоле, высушивался над серной кислотой, смешивался с чистым аргоном и пропускался через трубку со смесью Mg + CaO (1 : 4), нагретую до 400—500 °С. Азот поглощался количественно, превращаясь при этом в нитриды кальция и магния [3].

---

* Константы колонок: длина теоретической тарелки, λ, и скорость конвекции, ω, были установлены совместно с С. Г. Демиденко на опытах разделения смесей $O_2 + N_2$

Содержимое поглотительной трубки обрабатывалось в приборе для отгонки аммиака 60% спиртом (для предупреждения взрывов при гашении извести и разложении нитрида водой) и затем водным раствором NaOH. Аммиак отгонялся в химически чистую соляную кислоту, раствор выпаривался, и хлористой аммоний досушивался в эксикаторе.

Оставшийся в установке после опыта азот выкачивался при помощи ртутной бюретки и перерабатывался аналогичным образом, что дало еще несколько порций хлористого аммония с различным содержанием N^{15}. Всего было получено: 1,8 *г* NH_4Cl с 7—9%; 1,7 *г* — с 3,8% и 2,6 *г* — с 1,2% N^{15}.

Контроль обогащения проводился при помощи спектрального метода [4]. Для анализа использовалась полоса 3159 Å молекулярного спектра азота. Относительные ошибки определения составляли около 5% для средних концентраций (4—10% N^{15}) и до 10% для малых концентраций (ср. [5]).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Работа установки по каскадной схеме. Для сравнения с теорией необходимо было остановиться на определенной величине коэффициента разделения α. Большинство формул [2,6—9], предложенных для расчета термодиффузионного фактора A, из которого по уравнению

$$\alpha = 1 + A\frac{\Delta T}{T_{ср}}, \qquad (1)$$

получается коэффициент разделения, дают слишком большие, не согласующиеся с опытом величины. Поэтому мы остановились на эмпирической формуле Иенсена [9]

$$A = \frac{1}{6}\,\frac{\Delta m}{m_{ср}}, \qquad (2)$$

которая по его данным хорошо согласуется с опытом. Уравнение (2) дает для разделения молекул $N_2^{14} + N^{14}N^{15}$ * A, равное 0,0058. При температуре проволоки 1000° K и холодной стенки 300°K, имевших место в наших колонках, уравнение (1) дает $\alpha = 1{,}006$, хорошо согласующееся с величиной 1,0057, полученной из наших прежних опытов, в которых было достигнуто равновесное обогащение в 6% $N^{14}N^{15}$ в каскаде с ~370 ТТ. Поэтому, по уравнению Релея:

$$\frac{N}{1-N}\,\frac{1-N_0}{N_0} = \alpha^p; \qquad (3)$$

с $p = 410$, $N_0 = 0{,}0076$ и $\alpha = 1{,}006$ максимальное обогащение в нашем каскаде получается равным 8,2% $N^{14}N^{15}$ (или 4,1% N^{15}). При опыте за шесть суток было достигнуто обогащение до 3,7% N^{15}.

Время достижения равновесия в каскаде рассчитывалось по уравнениям А. И. Бродского [2]. В нашем каскаде не удалось получить полного равенства переноса тяжелого изотопа во всех секциях. Поэтому для расчета времени достижения равновесия мы применили следующий прием. Каждая секция каскада рассматривалась как отдельная колонна, у которой нижним резервуаром служила вся остальная, более «тяжелая» часть установки. Так как объем всех деталей установки известен, а концентрации N^{15} в них могли быть рассчитаны, то легко вычислить объем газа в нижнем резервуаре, который он занимал бы при концентрации N^{15},

---

* Диссоциация молекул азота на раскаленной проволоке идет крайне медленно, а поэтому в обычных условиях обогащаются только молекулы N^{14} N^{15}. Молекул N_2^{15} в природном азоте всего 0,0014%, и они практически не оказывают влияния на обогащение.

равной обогащению в нижнем резервуаре 7 рассматриваемой колонки. Например, если внизу колонки концентрация N^{15} равна 2%, а деталь нижнего резервуара объема V наполнена газом с 4% N^{15}, то это даст часть приведенного объема нижнего резервуара $V \cdot {}^4/_2 = 2V$. Пересчитав, таким образом, объемы всех деталей нижнего резервуара и суммировав, получим приведенный объем газа с концентрацией 2% N^{15}.

Пользуясь полученным и приведенными объемами и концентрациями N^{15} вверху и внизу каждой секции можно легко рассчитать для них время достижения равновесия по уравнению:

$$t_p = \frac{VK}{w}(N - N_0) + \frac{HK}{wp\lg\alpha}\left(\lg\frac{1-N_0}{1-N} - N_0 p\lg\alpha\right), \qquad (4)$$

для стационарного состояния простой колонки, где N_0 — начальная концентрация обогащаемого изотопа; N — конечная концентрация обогащаемого изотопа в молях; t — время обогащения в часах; t_p — время достижения равновесия в часах; p — число теоретических тарелок; λ — длина теоретической тарелки в сантиметрах, V — объем нижнего резервуара в миллилитрах: H — объем рабочей части колонки в миллилитрах; w — скорость конвекции в *мл/час*; $K = \frac{1 - N_0\beta}{N_0(1-N_0)\beta}$, где $\beta = \frac{\alpha - 1}{\alpha}$, n — перенос тяжелого изотопа в *мл/час*; g — производительность колонки (n/N) в *мл/час*.

Результаты расчетов при исходной длине трех секций по 3,5 *м* и конечной трубки — 1 *м*, λ 3,3; 3,3; 2,2 и 2,4 *см*, p 105, 105, 160 и 40 и w 5080, 1270, 1150 и 265 *мл/час* соответственно для каждой секции и конечной трубки приведены в таблице.

Секции	Рассчитанные величины							
	N_0 мол. доля	N мол. доля	K	n *мл/час*	g *мл/час*	H *мл*	$V_{пр}$ *мл*	t_p часы
I	0,0076	0,0142	22230	0,230	16,1	1096	2175	80
II	0,0142	0,0265	11945	0,106	4,0	274	904	118
III	0,0265	0,0659	6492	0,177	2,7	274	139	57
Конечная трубка	0,0659	0,0825	2722	0,097	1,2	78	14	9

Очевидно, что общее время достижения равновесия во всей установке будет определяться наибольшей величиной, равной примерно пяти суткам. Это находится в удовлетворительном согласии с величиной шесть суток, за которые обогащение почти достигло рассчитанной величины.

К и н е т и к а о б о г а щ е н и я представлена на рис. 3, где кривая *1* дает ход обогащения при комбинированной работе установки, т. е. при переключении с каскадной схемы (нижний участок кривой) на последовательное соединение колонок (верхний участок кривой). Опытные точки, как видно, хорошо укладываются на теоретическую кривую. Участок кривой *1* и вся кривая *2*, относящиеся к последовательному соединению колонок, рассчитаны по уравнению (5) для зависимости обогащения от времени до наступления равновесия *. Для кривой *2* координату времени

$$t = \frac{VK}{w}(N - N_0) + \frac{HK}{wp\lg\alpha}\left(\lg\frac{1-N_0}{1-N} - N_0\lg\frac{N}{1-N}\frac{1-N_0}{N_0}\right) \qquad (5)$$

нужно считать условной, так как опытные точки (после аварии насоса) откладывались относительно начальных условий $N_0 = 1{,}73\%$ и $t = 7$ суток

* Для расчетов применялись следующие величины (см. сноску на стр. 1872): $V = 15$ *мл*; $H = 1722$ *мл*; $w = 1270$ *мл/час*; $\alpha = 1{,}006$; N_0 — 0,0076 и $p = 730$.

время, полученное при наложении точки 1,73% на теоретическую кривую). Остальные опытные точки хорошо укладываются на кривую.

Также хорошо согласуется с теорией кинетика обогащения за время между двумя периодами отбора — с 111 до 151 суток. Результаты показаны на рис. 3 двумя треугольниками, к которым относится верхняя координата времени: как видно, линия, проходящая через эти точки, практически совпадает с теоретической кривой *2*.

Удовлетворительное согласие с теорией указывает на то, что имевшие место нарушения в режиме работы установки не повлияли существенно на результаты концентрирования.

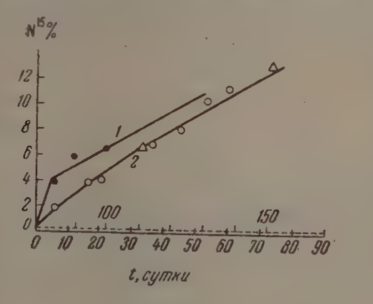


Рис. 3

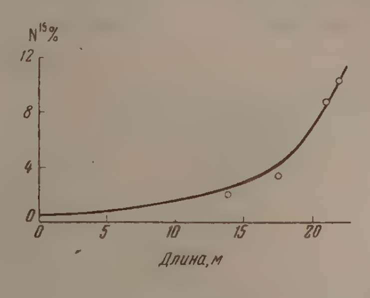


Рис. 4

Рис. 3. Кинетика концентрирования. *1* — при комбинированной работе установки, *2* — при последовательном соединении колонок

Рис. 4. Распределение N^{15} по длине установки

П р о и з в о д и т е л ь н о с т ь у с т а н о в к и. Перенос в установке с последовательно соединенными колонками, согласно расчету [2], равен 0,028 *мл/час* чистого N^{15}. Это позволяет отбирать 0,028/0,10—0,28 *мл/час* концентрата с 10% N^{15}. Практический отбор оказался несколько меньшим. При скорости отбора 0,24 *мл/час* газа с 9% N^{15} обогащение постепенно ухудшалось. При отборе 0,17 *мл/час* с 10,5% N^{15} концентрация на «тяжелом» конце росла. Можно принять, что допустимый отбор при концентрации 10% N^{15} составляет около 0,2 *мл/час*.

Р а с п р е д е л е н и е N^{15} п о д л и н е у с т а н о в к и представлено на рис. 4 кривой, рассчитанной из максимально достигнутой концентрации на 74 сутки работы установки. Точки, полученные из анализов концентратов в четвертой, пятой и шестой колонках, хорошо укладываются на теоретическую кривую.

В заключение интересно сравнить эффективность наших колонок с другими, описанными в литературе. Недавно Давенпорт и Винтер [10] получили в концентрической колонке длиной 316 *см*, при найденном ими оптимальном давлении 0,5 *атм*, равновесное обогащение тяжелого азота в 1,59 раза. Наши колонки далеко от равновесия дали обогащение в 1,17 раза на 1 *м* длины, что для колонки в 316 *см* соответствует фактору 1,65.

Колонки Клузиуса [6], получившего термодиффузией из 5 и 8% N^{15} чистый N_2^{15}, имели характеристическую длину * 410 *см* ($d = 12$ *мм*, с 5 шайбами на 285 *см*) и 239 *см* ($d =$ 9,2—8,6 *мм*, с 23 шайбами на 45 *см*). Наши колонки по расчету имели характеристическую длину ?0 *см* ($d = 10$ *мм*, без шайб) и 340 *см* ($d = 10$ *мм*, с 6 шайбами). Это сравнение подтверждает ряд исследований, отмечающих положительное влияние шайб на разделение.

Благодарю А. И. Бродского за предложенную тему и консультации в этой работе.

* Длина колонки, на которой достигается обогащение в *e* (равное 2,718) раз.

ВЫВОДЫ

1. Проведен опыт концентрирования тяжелого азота в термодиффузио ной установке, состоящей из семи колонок общей длиной 22 *м*, с эффе тивностью, соответствующей 730 ТТ. Опыт длился 213 суток. Макс мальная достигнутая концентрация N^{15} равна 12,9%.

2. Исследована кинетика обогащения и распределение по длине ус новки. Найдено удовлетворительное согласие с теорией А. И. Бродског Максимальная производительность установки оказалась равной 0,2 *мл/ч* при концентрации 10% N^{15}.

3. Из концентратов N^{15} приготовлено 6,1 *г* хлористого аммония с держанием N^{15} от 1,2 до 9%, который применен для изотопных исслед ваний.

Академия наук УССР
Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Киев

Поступила
4. II. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Бродский, Б. А. Геллер, Р. Ю. Шейнфайн, ДАН, **95**, 273, 19
2. А. И. Бродский, Журн. прикл. химии, **13**, 663, 1940; Вісті Інституту фізи ноі хімії, **13**, 39, 1941.
3. Е. С. Соколова, Зав. лаборатория, **1**, 70, 1932.
4. M. Hoch, H. R. Weiser, Helv. Chim. Acta, **33**, 2128, 1950.
5. А. П. Горбунов, А. П. Загарец, Журн. физ. химии, **29**, 1442, 1955.
6. K. Clusius, Helv. Chim. Acta, **33**, 2134, 1950.
7. К. Джонс и В. Ферри, Разделение изотопов методом термодиффузии, ГИИ 1947.
8. L. Waldman, Naturwiss., **27**, 230, 1939.
9. H. Jensen, Angew. Chem., **54**, 405, 1941.
10. A. N. Davenport, E.R.S. Winter, Trans. Farad. Soc., **47**, 1160, 1951.

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

СТАНОВКА С ВИЗУАЛЬНЫМ НАБЛЮДЕНИЕМ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ И ОБЪЕМНЫХ СООТНОШЕНИЙ В ГАЗОВЫХ И ЖИДКИХ СИСТЕМАХ

И. Р. Кричевский и Г. Д. Ефремова

Метод исследования фазовых равновесий жидкость— газ в стеклянных толстостенных трубках известен уже давно. В калиброванную трубку, запаянную с одного конца, водят известные количества веществ и через ртутный затвор, отделяющий исследуемую систему от остальной установки, присоединяют трубку к устройству, создающему давление. Давление, при котором исчезает одна из фаз, является равновесным давлением, соответствующим заданному составу системы.

Трубка должна просматриваться по всей длине. Это обстоятельство и вынуждало исследователей запаивать верхний конец трубки, что вызывало ряд методических затруднений при введении веществ в трубку и присоединении ее к установке [1].

Авторы применили для исследований стеклянную трубку (рис. 1 и 2) открытую с обоих концов, причем исследуемая система была заключена между двумя ртутными затворами—верхним и нижним.

Толстостенная стеклянная трубка *1* (рис. 1) имеет на концах фланцы. Верхний конец трубки соединен со стальной головкой *2*. К нижнему концу через переходную гайку *3* подведен стальной капилляр. Для уплотнения между шлифованными концами трубки и поверхностью металла помещены прокладки из фторопласта—*4*,*6*. Гайка *5* навинчивается на гайки *3* и *4*, стягивает их и прижимает прокладку к шлифу трубки [2].

Головка *2* имеет два вентиля с просверленными шпильками. Верхний вентиль *7* служит для подачи в установку жидкости и газа. Боковой вентиль *8* соединен с ртутным прессом, создающим давление, и одновременно является сборником для газа. Стальной капилляр, подведенный к нижнему концу трубки, также соединен с ртутным прессом. В верхнюю часть трубки плотно вставлен вкладыш *9* — трубка из фторопласта-4, внутренний диаметр которой равен 1 *мм*. При подаче ртути через боковой вентиль головки капелька ртути, появившаяся в отверстии вкладыша, свидетельствовала о заполнении всей верхней части установки ртутью. При отсутствии вкладыша ртуть не задерживается в верхней части трубки и падает вниз.

Рис. 1. Стеклянная трубка для исследования фазовых равновесий и объемных соотношений в газовых и жидких системах

На трубку надет латунный футляр *10* с прорезями на передней и задней стенках для наблюдения. На футляре нанесена шкала с ценой деления 1 *мм*. Нониус *11* позволял вести отсчет уровней с точностью до 0,1 *мм*. Нониус снабжен контрольной линейкой, что исключало ошибку при замере уровня ртути или жидкости, связанную с положением глаза при отсчете.

Перемешивание жидкости и газа осуществлялось магнитной мешалкой. Постоянный магнит *12*, движущийся вверх и вниз вдоль трубки, тянет за собой стерженек из

магнитной нержавеющей стали, находящийся внутри трубки, *13*. Магнит заключен обойму, которая посредством шатуна связана со шкивом, надетым на ось мотора. Шк имеет радиальную прорезь. Амплитуду движения магнита можно менять, закрепл шатун на различных местах прорези. Мотор укреплен на передвижной стойке. Пе двигая мотор вверх или вниз, можно менять и среднюю точку, около которой движет магнит. Описанное устройство обеспечивает перемешивание в трубке независимо положения уровня ртути.

Ртутным прессом *14* (рис. 2) создают в трубке давление. Давление на манометр *15* создают масляным прессом *16*, который через распределительную коробку *17* ртутный уравнитель *18* сообщается с ртутным прессом. Ртутный уравнитель *18* име два колена *19*, одно из которых заполнено ртутью. Верхняя часть второго колена полнена маслом. Для контроля уровня ртути во втором колене служит электровв

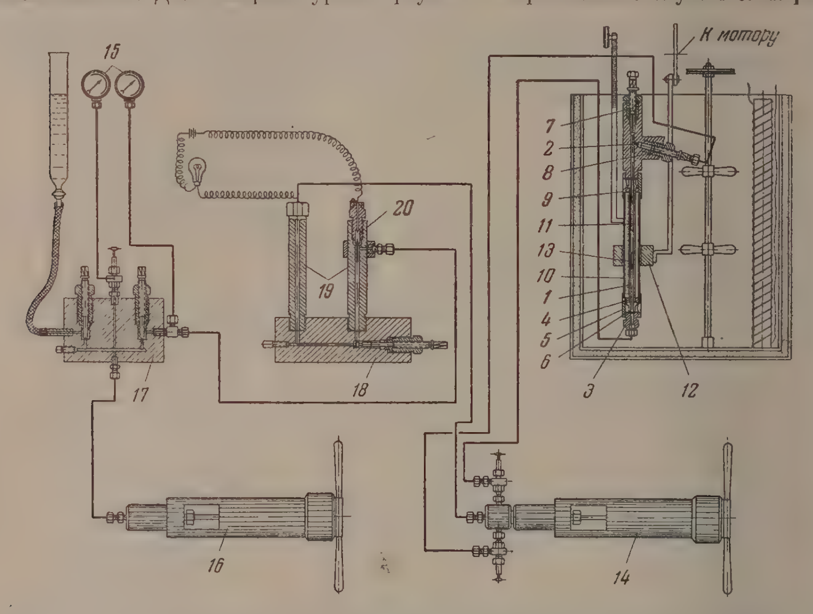


Рис. 2. Схема установки для исследования фазовых равновесий и объемных соотношений в газовых и жидких системах

20, связанный с сигнальной лампочкой. При создании в установке давления рабо тают попеременно двумя прессами, непрерывно наблюдая за показаниями сигнальной лампочки.

Внутренний диаметр применявшихся в установке стеклянных трубок был 4—5 *мм* внешний — 12—14 *мм*. По литературным данным [3], разрывающее давление дл таких трубок равно ~300 *атм*. Так как большинство стеклянных трубок имее внутренние напряжения, при работе с ними рекомендуется принимать не менее двух кратного запаса прочности.

До начала опытов вентиль-сборник *8* заполняют ртутью, подавая ее ртутным прес сом до тех пор, пока она не покажется из отверстия вкладыша *9*. Затем вентиль-сбор ник перекрывают и трубку через верхний вентиль *7* заполняют газом. Давление газ измеряют и производят отсчет уровня ртути в трубке. После этого открывают вентиль сборник *8* и переводят в него газ, подавая ртуть из пресса в нижнюю часть трубки. За тем вентиль *8* закрывают, доводят давление в трубке до первоначального и снова из меряют уровень ртути. Объем газа, переведенного в вентиль-сборник *8*, равен объему ртути, поданной из пресса в установку. Зная объем, давление и температуру газа, лег ко вычислить его количество, поданное в вентиль-сборник *8*. Для загрузки в установку жидкости из головки установки *2* вывинчивают вентиль *7*. Жидкость набирают в меди цинский шприц с длинной иглой. Придерживая поршень шприца, вводят иглу в канал вкладыша и наливают жидкость в трубку. Количество поданной в установку жидкости определяют или по объему, или по весу (по разности весов шприца с иглой до и после введения в установку жидкости). Затем ставят на место вентиль *7* и удаляют из установ ки воздух. Газ, находящийся в вентиле-сборнике *8*, переводят в трубку, подавая в вентиль *8* ртуть ртутным прессом до тех пор, пока из отверстия вкладыша *9* не показы вается ртуть. Затем пускают в ход магнитную мешалку и производят измерения.

На описанной установке авторы исследовали растворимость газа в жидкости и жидкости в газе для ряда систем при давлениях до 100—120 *атм*.

Установка может быть использована также для определения растворимости жидкости в жидкости, сжимаемости жидких и газовых систем и исследования критических явлений в системах жидкость—газ и жидкость — жидкость.

Авторы приносят благодарность Д.С. Циклису за конструирование установки.

Институт азотной промышленности
Москва

Поступила
10. II. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Cook, Trans. Farad. Soc., 49, 716, 1953.
2. P. C. Davis, T. L. Gore a. F. Kurata, Ind. Eng. Chem. 43, 1826, 1951.
3. W. Kay, Chem. Eng. Progr. Simp., 48, 71, 1952.

ДИСКУССИЯ

СОЧЕТАНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ, ХИМИЧЕСКОЙ И ФАЗОВОЙ ПОЛЯРИЗАЦИЙ

С. В. Горбачев и Ю. Н. Юркевич

В ранее опубликованных работах [1] было показано существование плавного перехода между концентрационной и химической поляризациями при плавном изменении условий электролиза.

В работе [2], исходя из общекинетических взглядов, было выведено уравнение, которое правильно описывает этот переход.

Далее, в работе [3] экспериментально было показано существование плавного перехода концентрационной и химической поляризации в фазовую поляризацию.

Нами [4] также было показано, что с постепенной заменой воды на гликоль химическая поляризация в водном растворе $NiCl_2$ переходит в фазовую в гликоле. Но дать уравнение, которое описывало бы все три вида поляризации и их взаимные переходы до сих пор не удавалось.

Однако следует ожидать, что при учете процессов, протекающих при образовании новой фазы, уравнение Горбачева для сочетания концентрационной и химической поляризации должно будет охватить и третий вид поляризации — фазовую поляризацию. Представим себе физическую картину электролиза, если лимитирующей является фазовая поляризация. В случае фазовой поляризации задержка, торможение катодного процесса, обусловливается скоростью образования зародышей кристаллов металла, т. е. тем, что вероятность образования зародышей мала. Вообще новая фаза может образовываться, если имеется некоторое пересыщение раствора.

Малая вероятность образования кристаллических зародышей означает только то, что не достигнуто такое пересыщение, при котором может произойти достаточное число соударений, ведущих к образованию зародышей новой фазы. Чтобы в этих условиях вызвать кристаллизацию, необходимо повысить концентрацию раствора (степень пересыщения). Для такого увеличения степени пересыщения при электрокристаллизации металла необходимо повышение потенциала поляризации. В этом случае выступает фазовая поляризация, обусловленная малой, в данных условиях, вероятностью образования зародыша. Это значит, что фазовая поляризация может быть обнаружена, если вероятность образования зародыша мала, и при сравнительно небольших потенциалах поляризации.

При больших потенциалах в связи с увеличением пересыщения вероятность образования зародыша увеличивается и может приблизиться к единице. Тогда фазовая поляризация перестает играть роль лимитирующего процесса, и выступит либо химическая, либо концентрационная поляризация.

Во всех случаях электрокристаллизации металлов всегда имеют место два разных фазовых процесса: образования зародыша и рост образовавшихся зародышей. Эти два процесса неотделимы друг от друга и происходят одновременно при электролизе, однако значение этих процессов, конечно, не равноценно, и в зависимости от условий может преобладать тот или другой.

Представлять себе картину электрокристаллизации только как рост кристалликов, зародившихся в самом начале электролиза, неверно, ибо даже в случае специально подобранных условий электролиза при росте нитеобразных кристаллов нельзя утверждать, что на катоде в это же время не образуются зародыши, и происходит только рост кристаллов, образовавшихся в начальной стадии. Тем более, нет никаких оснований предполагать, что при обычном электролизе будет происходить только рост вначале образовавшихся зародышей, и не будут образовываться новые зародыши. Наоборот, опыт показывает, что кристалл растет не бесконечно долго, и по прошествии некоторого времени рост его прекращается [5]. Совместно с ростом кристаллов происходит образование новых кристаллов, причем оказывается, что как размер кристаллов, так и образование кристаллических зародышей являются статистическими величинами. При этом величина кристаллов может быть охарактеризована средним размером их, а число образовавшихся за это время зародышей — вероятностью их образования.

Следовательно, во всех случаях электрокристаллизации металлов имеют место фазовые процессы, но вероятность образования зародышей во многих случаях может становиться близкой к единице.

Переходя далее к плотности тока при электролизе, можно сказать: в случае, если имеет место фазовая поляризация, при постоянном потенциале плотность тока будет

пределяться вероятностью образования зародышей. Таким образом, если вероятость равна единице, и за время dz образуется на единицу поверхности m зародышей, остоящих каждый из n_3 атомов, то ток, который будет вызван этим процессом, раен I_1. Но вероятность образования кристаллических зародышей в реальных случаях лектролиза, когда проявляется фазовая поляризация, равна не единице, а некоторой еличине P. Это означает, что в этих условиях будет образовываться не m зародышей, mP; следовательно, ток в этом случае будет также равен I_1P. Подобным же образом, если в случае роста m кристаллов до их средней статистической величины идет ок I_2, то при вероятности образования кристаллических зародышей, равной P, бyет расти mP кристалликов, и, следовательно, ток, идущий на их рост, будет равен $_2P$.

Общий, суммарный ток

$$I_{об} = I_1P + I_2P = (I_1 + I_2)\,P, \tag{1}$$

де сумма I_1+I_2 равняется тому току, который имел бы место, если бы вероятность бразования кристаллических зародышей P равнялась единице. Но при учете диффуионного и химического процессов такой ток может быть выражен уравнением Горачева, т. е.

$$I_1 + I_2 = \frac{2nFc_0}{U_a}\sqrt{\frac{\pi}{Z}}\,L\exp\left\{-\frac{A_D}{RT}\right\}\times$$
$$\times\exp\left\{-\frac{{}^3/_2A}{{}^3/_2RT + nF\Delta E + N\left(\frac{dE}{dx}\right)^2(\alpha_1-\alpha_p) - N\frac{dE}{dx}\mu_p}\right\}. \tag{2}$$

Подставляя это выражение в уравнение (1), получаем

$$I = \frac{2nFc_0}{U_a}\sqrt{\frac{\pi}{Z}}\;L\exp\left\{-\frac{A_D}{RT}\right\}\times$$
$$\times\exp\left\{-\frac{{}^3/_2A}{{}^3/_2RT + nF\Delta E + N\left(\frac{dE}{dx}\right)^2(\alpha_1-\alpha_p) - N\frac{dE}{dx}\mu_pP}\right\}, \tag{3}$$

де P — вероятность образования зародыша.

При $P = 1$ уравнение тождественно уравнению Горбачева. В этом случае имеет есто либо химическая, либо концентрационная поляризация.

При $P \ll 1$ выступает фазовая поляризация.

Для экспериментальной проверки этого уравнения прологарифмируем его и упроим, введя те же самые допущения, что и в работе [2].

Уравнение (3) принимает следующий вид:

$$\ln I = \frac{A_D}{2RT} - \frac{{}^3/_2A}{{}^3/_2RT + nF\Delta E + Q} + B + \ln P. \tag{4}$$

При $P = 1$; $\ln P = 0$; уравнение (4) опять-таки превращается в уравнение Горчева.

Для построения зависимости $\ln I$ от $1/T$ необходимо помнить, что вероятность P ма является некоторой функцией от температуры, и поэтому она должна быть либо ражена в виде явной функции, либо рассчитана для ряда точек и подставлена в равнение.

Зависимость вероятности образования зародышей от температуры может быть найна из теории образования новой фазы, которая дает следующее выражение [6]:

$$P = \frac{\nu_{en}^n}{n!}e^{\nu_{en}}\frac{N}{Z}\left(\frac{T_m}{T}\right)^{3n_3}e^{3n_3}\left(1-\frac{T_m}{T}\right)\Delta T. \tag{5}$$

днако при этом надо учесть, что ионы металла, прежде чем разрядиться, получили екоторую добавочную кинетическую энергию от электрического поля, и атомы, почившиеся после разряда ионов, имеют как бы несколько более высокую «темперару». Поэтому для подсчета $\lg P$, вошедшего в уравнение (4), удобнее воспользоваться ругим уравнением, выведенным С. В. Горбачевым [7] для случая фазовой поляризаи:

$$\lg\frac{I}{I_m} = 3n_3\left[\lg\frac{T_m}{T} - 0{,}4343\left(\frac{T_m}{T}-1\right)\right], \tag{6}$$

$$I = kP \text{ и } I_m = kP_m. \tag{7}$$

одставляя (7) в (6), получаем

$$\lg P = 3n_3\left[\lg\frac{T_m}{T} - 0{,}4343\left(\frac{T_m}{T}-1\right)\right] + \lg P_m. \tag{8}$$

Подставляем (8) в (4) и, переходя к десятичным логарифмам, будем иметь

$$2{,}3 \lg I = B - \frac{A_D}{2RT} - \frac{{}^3/_2 A}{{}^3/_2 RT + nF\Delta E + Q} + \\ + 2{,}3 \left\{ 3n_3 \left[\lg \frac{T_m}{T} - 0{,}4343 \left(\frac{T_m}{T} - 1 \right) \right] + \lg . P_m \right\}. \qquad (9$$

$\lg P_m$ может быть найден, если нам известны I_m и T_m, применяя следующее соотношение

$$P = \frac{Im}{I_{пол}}; \quad \lg P = \lg \frac{Im}{I_{пол}}, \qquad (10$$

где $I_{пол}$ может быть рассчитано по уравнению С. В. Горбачева.

Таким образом по координатам одной точки максимума на кривой имеется возможность рассчитать всю кривую.

На рис. 1 представлена расчетная кривая для случая, когда лимитирующей является фазовая поляризация (координаты точки максимума взяты из работы

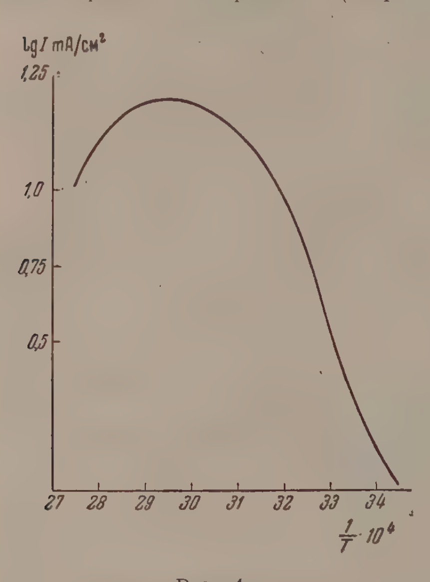


Рис. 1

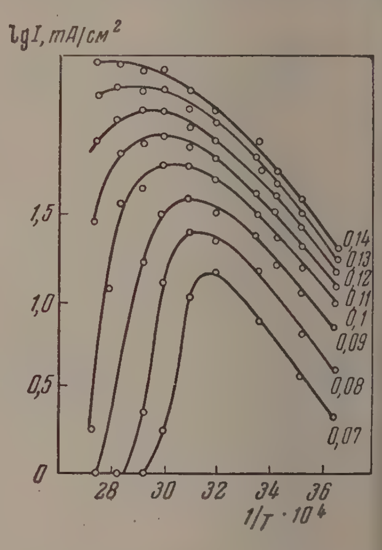


Рис. 2

С. В. Горбачева и Р. М. Васенина [3]). Для сравнения на соседнем рисунке (рис. 2) приводим экспериментальные кривые Р. М. Васенина. Надо, однако, заметить, что входящая в уравнение величина n_3 (число атомов в зародыше) сама является функцией температуры: надежных способов ее расчета в настоящее время нет. Поэтому при расчете пришлось воспользоваться средней величиной, вычисленной по данным работы [3].

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
15. XI. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Горбачев и Н. П. Жук, Журн. физ. химии, 25, 841, 1951; С. В. Горбачев и А. Б. Измайлов, Журн. физ. химии, 25, 1384, 1951; 26, 296, 399 1952.
2. С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 26, 1303, 1952.
3. С. В. Горбачев, Р. М. Васенин, Журн. физ. химии, 27, 261, 1953.
4. Ю. Н. Юркевич, Диссертация, МХТИ им. Д. И. Менделеева, Москва, 1953
5. А. Т. Ваграмян, Электроосаждение металлов, Изд-во АН СССР, 1950 стр. 95, 158.
6. С. В. Горбачев, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, вып. 9, 14, 1947.
7. С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 24, 888, 1950.

О СТАТЬЕ Т. Н. РЕКАШЕВОЙ «МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ В ПРИМЕНЕНИИ К МОЛЕКУЛЕ ХЛОРБЕНЗОЛА»

Ф. Ф. Чешко

В Журнале физической химии была напечатана статья Т. Н. Рекашевой [1], посвященная математической трактовке металлической модели молекулы хлорбензола. Разработка металлической модели молекулы органического вещества, несомненно, является многообещающей и плодотворной. В этом отношении исследование Т. Н. Рекашевой заслуживает положительной оценки. Однако ее метод вызывает возражения.

В указанной статье автор предлагает тезис: «Мы полагаем, что шесть π-электронов бензольного кольца и один из p-электронов атома хлора могут свободно перемещаться по всем связям молекулы; при этом электроотрицательный атом хлора оттягивает эти электроны к себе так, что в результате создается дипольный момент, направленный вдоль связи C — Cl в направлении от атома хлора к атому углерода». Этот тезис, положенный в основу статьи, автор подвергает математической обработке.

Т. Н. Рекашева не различает двойственности влияния атома хлора на бензольное кольцо. Металлоподобность хлорбензола обусловливается системой π-электронов бензольного кольца и нековалентными p-электронами хлора. Индукционное же взаимодействие электроотрицательного атома хлора, выражающееся в оттягивании им электронов, передается по системе σ-электронов. Оба влияния противодействуют; противодействие их сказывается на химических свойствах хлорбензола.

Нековалентные p-электроны атома хлора находятся в сопряжении с π-электронами бензольного кольца [2]:

Cl: → Cl: или Cl:

Вследствие сопряжения повышается π-электронная плотность бензольного кольца. Повышение электронной плотности локализуется у орто- и пара-углеродных атомов. Поэтому, в согласии с опытом, химическая активность бензольного кольца оказывается наибольшей у орто- и параупглеродных атомов. Последующее замещение атом хлора направляет в орто, и параположения. Например, в результате хлорирования хлорбензола образуется 39% орто-дихлорбензола и 55% пара-дихлорбензола [3].

Индукция возбуждается бо́льшим зарядом ядра атома хлора, сравнительно с атомом углерода:

C (6+) 2e⁻ (2−) → Cl (17+)

Индукционное влияние слабее сопряжения.

Вследствие индукции σ-электронная плотность повышается у мета-углеродных атомов бензольного кольца за счет ее уменьшения у орто- и параупглеродных атомов [4]:

$\delta+$ Cl; $\delta+$, δ, $\delta-$, $\delta+$, $\delta+$, $\delta-$

Поэтому при последующем замещении образуется и небольшое количество мета-изомера. При хлорировании хлорбензола образуется также 6% мета-дихлорбензола [3].

В результате математической обработки исходного тезиса об оттягивании электронов хлором (индукция) Т. Н. Рекашева получила волновые функции стационарных состояний, которые использовала для рассмотрения распределения суммарной элек-

тронной плотности $2\sum_{i=1}^{3}(\psi_i)^2+(\psi_4)^2$ в молекуле хлорбензола. Она заключает: «Наибольшая плотность свободных электронов в бензольном кольце действительно получается вблизи атома углерода C_4, т. е. в пара-положении». Таким образом у Т. Н. Рекашевой получилось, что оттягивание электронов атомом хлора от бензольного кольца повышает его электронную плотность в пара-положении. Между тем представление об этом как о следствии сопряжения давно стало общепринятым в органической химии.

Электронная плотность у орто- и парауглеродных атомов повышается в процессе сопряжения нековалентных *p*-электронов хлора с π-электронами бензольного кольца. Сопряжение выражается в смещении нековалентной электронной пары от хлорного атома в кольцо, в повышении его электронной плотности. Оттягивают же атом хлора электроны σ-связи с кольцом в процессе индукционного воздействия, приводящего к некоторому повышению σ-электронной плотности у метауглеродных атомов за счет орто- и парауглеродных атомов.

Эти принципы покоятся на колоссальном опыте органической химии — они положены в основу теории и практики направляющего действия заместителей в бензольном кольце.

Двойственность влияния хлора проявляется не только в отношении бензольного кольца, это — общий принцип взаимодействия функциональных групп.

Со всякой π-электронной системой хлор вступает в сопряжение, смещая к ней свою нековалентную *p*-электронную пару. Примером может служить хлорэтен (хлористый винил) [4]:

$$H_2C{=}CH{-}\ddot{\underset{..}{Cl}}{:} \longrightarrow H_2\overset{=}{C}{-}CH \Longleftarrow \overset{+}{\underset{..}{Cl}}{:}$$

Во всякой σ-электронной системе хлор возбуждает индукцию. Примером может служить хлоркарбоновая кислота [2]:

$$\overset{\delta-}{Cl} \leftarrow CH_2 \leftarrow CH_2 \leftarrow C\begin{matrix} {/\!\!/}O \\ \nwarrow^{\delta+} O-H \end{matrix}$$

Отвлекшись от физического смысла взаимного влияния функциональных групп в молекуле хлорбензола, Т. Н. Рекашева смешала в формально-математической обработке электронный механизм индукции с химическим следствием сопряжения.

Против математической логики Т. Н. Рекашевой возразить нечего. Можно только вспомнить поучительный афоризм Гексли: «Математика, подобно жернову, перемалывает все, что под него засыпают, и как, засыпав лебеду, вы не получите пшеничной муки, так, исписав целые страницы формулами, вы не получите истины из ложных предпосылок» [5].

Поступила
15. II. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Н. Рекашева, Журн. физ. химии, 29, 1404, 1955.
2. Сб. Состояние теории химического строения в органической химии, Изд-во АН СССР, 1954, стр. 86, 97.
3. M. A. F. Holleman, Chem. Rev., 1, 187, 1952.
4. А. И. Киприанов, Электронная теория в органической химии, Изд-во АН УССР, Киев, 1949, стр. 90, 132.
5. А. Н. Крылов, Воспоминания и очерки, Воениздат, М., 1949, стр. 116.

ЗАМЕЧАНИЯ О ЗАВИСИМОСТИ ВОДОРОДНОГО ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ ОТ ПРИРОДЫ КАТОДА В СВЯЗИ С РАБОТОЙ РЮТШИ И ДЕЛАХЕЯ

М. И. Темкин и А. Н. Фрумкин

Вопросы, весьма близкие к рассмотренным нами в дискуссии с О. М. Полтораком [1], затрагиваются и в недавней статье Рютши и Делахея [2]. Исходя из представления о стадии разряда иона H_3O^+, как определяющей скорость катодного выделения водорода, указанные авторы также приходят к выводу о том, что величина перенапряжения не зависит от энергии выхода электрона, а лишь от энергии связи водорода с металлом*.

Рютши и Делахей пользуются методом потенциальных кривых для теоретического вычисления энергии активации разряда H_3O^+. Такого рода расчеты делались ранее рядом авторов [3,5—7].

В одном отношении выводы Рютши и Делахея отличаются от приведенных ранее в литературе. Они находят, что при увеличении энергии связи водорода с металлом (теплоты адсорбции атомного водорода) D (M — H) на величину ΔD (M — H), перенапряжение η уменьшается не на ΔD (M — H)$/F$, как это было найдено Поляни и Хориути [3], а приближенно на ΔD (M — H)$/\alpha F$, где α — постоянная в уравнении, выражающем зависимость перенапряжения от плотности тока i:

$$\eta = \eta^\circ + \frac{RT}{\alpha F} \ln i \tag{1}$$

(η° — значение η при $i = 1$). Это отличие в результате связано, согласно Рютши и Делахею, с учетом того, что при измерении природы металла меняется наклон потенциальной кривой адсорбированного атома H и расстояние d между положениями равновесия атома H в составе иона H_3O^+ и в адсорбированном состоянии.

Способ построения потенциальных кривых, использованный Рютши и Делахеем, вызывает, однако, ряд возражений.

1. Для определения расстояния d, проходимого атомом H в акте разряда, в более ранних работах исходили из величины расстояния между центрами атомов металла и кислорода в ионе H_3O^+, r (M — O), которое принимается не изменяющимся в акте разряда. Вначале атом H находится на расстоянии r (O — H) от атома O, а после того как разряд произошел, атом H находится на расстоянии r (M — H) от атома металла. Таким образом

$$d = r\,(\mathrm{M - O}) - r\,(\mathrm{M - H}) - r\,(\mathrm{O - H}). \tag{2}$$

Различные авторы [3,5—7] по-разному оценивали расстояние r (M—O), но все они так или иначе использовали при этом значение толщины гельмгольцевского двойного слоя δ, вычисляемое при определенных допущениях из опытных данных по электрической емкости электрода. Рютши и Делахей указывают, что при определении потенциальных кривых они следуют весьма близко трактовке Парсонса и Бокриса [7]. Эти авторы принимают

$$r\,(\mathrm{M - O}) = r_\mathrm{M} + \delta, \tag{3}$$

где r_M — металлический радиус атома металла**.

---

* Рютши и Делахей не упоминают работы советских авторов, в которых этот вопрос уже подвергался подробному разбору; в списке литературы у них имеется лишь ссылка на статью Хориути и Поляни [3], однако без указания на имеющийся в этой статье вывод А. Н. Фрумкина. Рютши и Делахей связывают свой вывод с рассуждением, приведенным в книге Адама [4], разъясняющим, почему окислительно-восстановительный потенциал в таких системах, как раствор, содержащий ионы Fe^{++} и Fe^{+++}, не зависит от природы металла, служащего инертным электродом. Однако, поскольку рассмотрение Адама приводит к результату, следующему также и непосредственно из термодинамики, оно не вполне сопоставимо с выводами, относящимися к перенапряжению, то есть к кинетической характеристике процесса.

** Уравнение (3) следует из сопоставления изложения Парсонса и Бокриса с изложением Хориути и Поляни [3].

Иначе поступают Рютши и Делахей. Насколько можно судить по рисункам статьи [2], при построении потенциальных кривых они откладывают длины связей r (O — H) и r (M — H) от одной и той же точки в одном направлении, считая таким образом, что

$$d = r(\mathrm{M-H}) - r(\mathrm{O-H}). \tag{4}$$

Такое построение лишено физического смысла, так как предполагает, что в начальной точке совмещены центры атомов M и O.

Уравнения (2) и (3) дают

$$d = \delta - r(\mathrm{O-H}) - r(\mathrm{M-H}) + r_\mathrm{M}. \tag{5}$$

δ и разность r (M — H) — r_M мало изменяются при переходе от одного металла к другому Таким образом уравнение (5) показывает, что d в первом приближении не зависит от природы металла. Зависимость d от природы металла, рассматриваемая Рютши и Делахеем, имеет своим источником ошибочное построение, отвечающее уравнению (4).

2. Подобно предшествующим авторам, Рютши и Делахей для вычисления потенциальных кривых используют уравнение Морзе:

$$V = D[1 - e^{-a(r-r_e)}]^2 \tag{6}$$

(r — междуатомное расстояние, r_e — равновесное значение r, V — потенциальная энергия, отсчитанная от минимума кривой, D — энергия диссоциации связи). Постоянная a выражается следующим образом через константу упругой силы k:

$$a = \sqrt{\frac{k}{2D}}. \tag{7}$$

Это дает возможность вычислить a из частоты колебаний ν, поскольку

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m^*}}, \tag{8}$$

где m^* — приведенная масса.

Для определения a для связей металл — атом водорода Рютши и Делахей считают величины частот колебаний, а следовательно, и константы упругой силы равными соответствующим значениям для газообразных двухатомных гидридов металлов, хотя теплоты адсорбции атомного водорода, принимаемые ими, существенно отличаются от величины D для связей в гидридах (например, для ртути 52,9 и 8,5 *ккал*). Очевидно, однако, что чем прочнее связь, тем больше должна быть константа упругой силы k. В первом приближении для связей двух данных атомов в различных молекулах величины k и D пропорциональны [8].

Согласно уравнению (7) это означает, что для данной пары атомов a остается приближенно постоянной при изменении D.

Парсонс и Бокрис [7] принимают для связи металл — атом водорода то же значение a, какое найдено для соответствующей двухатомной молекулы (а не то же значение ν), что представляется на основе приведенных соображений более правильным, чем способ расчета, используемый Рютши и Делахеем.

Поскольку величина a определяет наклон кривой потенциальной энергии, а способ вычисления a, применяемый Рютши и Делахеем, не может быть принят, аргументация этих авторов в части, использующей изменение наклона кривых при переходе от одного металла к другому, также представляется неубедительной.

3. За нулевой уровень энергии при построении потенциальных кривых Рютши и Делахей принимают энергию состояния $\frac{1}{2}H_2$ (газ) + H_2O (жидк.) («уровень H_2» по терминологии Хориути и Поляни [3]).

Это соответствует следующей схеме процесса катодного выделения водорода:

$$H_3O^+ \text{ (раств.)} + e^- \text{ (в металле)} \rightarrow H_2O \text{ (жидк.)} + H \text{ (адсорб.)} \rightarrow H_2O \text{ (жидк.)} + \frac{1}{2} H_2 \text{ (газ)}. \tag{9}$$

начальное состояние акта разряда — конечное состояние акта разряда — состояние, отвечающее нулевому уровню энергии

Энергия конечного состояния у Рютши и Делахея равна $\frac{1}{2}D$ (H — H) — D(M — H) + + R, где D (H — H) — энергия диссоциации H_2 и R — энергия отталкивания H_2O от H (адсорб.). Таким образом минимум кривой конечного состояния лежит ниже нулевого уровня на величину теплоты адсорбции $\frac{1}{2}$ моля H_2 в присутствии воды, λ (или выше на соответственную величину, если λ отрицательна).

Сложнее вопрос об энергетическом уровне начального состояния, поскольку этот уровень зависит от потенциала электрода, так что, в сущности, любому произвольному

ыбору ординаты минимума кривой начального состояния отвечает некоторый потен-иал электрода. Нужно, кроме того, учесть, что существует определенное соотношение ежду энергетическим уровнем начального состояния и энергией активации процесса азряда. Поэтому, чтобы сформулировать правило для выбора энергетического уровня ачального состояния, необходимо предварительно условиться о смысле величины энергия активации», которую мы стремимся получить из построения энергетического рофиля.

Целесообразно определить энергию активации разряда в терминах доступных из-ерению величин. Поэтому определим энергию активации разряда A при помощи урав-ения:

$$\left(\frac{\partial \ln i}{\partial T}\right)_{\eta} = \frac{A}{RT^2}, \tag{10}$$

то дает величины, проще всего сопоставимые с опытными данными. A является функ-ией перенапряжения. Если пренебречь скачком потенциала в диффузной части двой-ого слоя, то

$$A = A_0 - \alpha F\eta. \tag{11}$$

десь A_0 — значение A при равновесном потенциале водородного электрода.

Как было показано [9], чтобы точка пересечения потенциальных кривых давала еличину A для данного значения η, минимум потенциальной кривой начального со-тояния должен лежать выше уровня энергии состояния $\frac{1}{2}H_2 + H_2O$ (жидк.) на ве-ичину $F\eta$.

Если, как это делают Рютши и Делахей, решать задачу сравнения перенапряже-ия на различных металлах, такое сравнение, очевидно, должно производиться при динаковой плотности тока. Вследствие приближенной независимости предэкспонен-иального множителя B в уравнении:

$$i = Be^{-A/RT}, \tag{12}$$

т природы металла, одинаковым значениям i будут отвечать практически одинаковые еличины A на различных металлах. Согласно опытным данным для выделения водо-ода на ртути [10], $B = 10^4$ $А/см^2$, что близко к теоретической величине [11]. Пусть, апример, мы выберем плотность тока $i = 10^{-3}$ $А/см^2$. При 25° ей будет соответство-ать $A = 9{,}5$ *ккал*. Таким образом потенциальные кривые начального состояния раз-ичных металлов должны быть расположены так, чтобы энергия активации равнялась ,5 *ккал*, тогда ординаты минимумов этих кривых, деленные на F, дадут значения еренапряжения при $i = 10^{-3}$ $А/см^2$.

Во всяком случае, построение энергетического профиля должно осуществляться ля какого-либо значения η, лежащего в интервале, охватываемом изменениями; урав-ение (11) не следует использовать для экстраполяции в широких пределах, так как остоянство α в рамках рассматриваемого подхода возможно лишь в ограниченной бласти значений η.

Рютши и Делахей находят при помощи потенциальных кривых значения некото-ой величины $\Delta H^{\neq}$, именуемой энергией активации, которой, однако, не дано четкого пределения.

Применяя к построению Рютши и Далахея изложенные выше соображения, мы беждаемся, что их графики фактически отвечают потенциалам электродов, лежащим области анодной, а не катодной поляризации, так как минимумы кривых начального остояния лежат ниже уровня $\frac{1}{2}H_2 + H_2O$. Графики, таким образом, отно-ятся к области потенциалов, значительно удаленной от той, в которой производятся змерения перенапряжения. Это затрудняет их использование для суждения о величи-е напряжения на различных металлах.

Можно было бы сделать замечания и по поводу некоторых других составных частей асчета энергетического профиля процесса разряда. Мы, однако, здесь не хотим вы-вигать какие-либо новые соображения и ограничиваемся обсуждением в рамках по-ожений, уже содержащихся в литературе, хотя, к сожалению, не полностью учтен-ых в рассматриваемой работе.

Чтобы сопоставить результаты расчета с опытом, Рютши и Делахей используют, ледуя Или [12] для вычисления теплоты адсорбции атомного водорода уравнение По-инга:

$$D(M-H) = \frac{1}{2}[D(M-M) + D(H-H)] + 23{,}06\,(x_M - x_H)^2, \tag{13}$$

вычисляя энергию связи М — М из теплоты испарения и пренебрегая, в отличие о' Или, членом, содержащим разность электроотрицательностей x_M и x_H*.

По Рютши и Делахею, между значениями постоянной $\eta°$ в уравнении (1) и вычисленными значениями D (М — Н) наблюдается, в согласии с их теоретическими выводами, линейная зависимость с угловым коэффициентом, равным $-1/\alpha F$ ($\alpha = 0,45$).

Необходимо отметить, однако, что при этом Рютши и Делахей пользуются неверными (заниженными) значениями постоянной $\eta°$ для Pb и Tl** и не учитывают влияния заполнения поверхности на величину энергии адсорбции Н в случае Ni, Fe и других металлов, сильно адсорбирующих водород. Это в значительной мере обесценивает полученный ими результат.

Уравнение (13) всегда дает положительные значения теплоты адсорбции молекулярного H_2, представляющиеся неправдоподобными для таких металлов, как Hg, Pb.

Наряду с изложенным, следует указать, что обычно принимаемое соотношение $\Delta\eta = -\Delta D$ (М — Н)$/F$ не может считаться обоснованным экспериментально. Его теоретическое обоснование также не строго. Возможно, что действительно, как это полагают Рютши и Делахей, $|\Delta\eta| > |\Delta D$ (М — Н$/F|$, однако этот вопрос требует еще дальнейшего изучения.

Поступила
24. II. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Темкин, А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, **29**, 1513, 1955.
2. P. Rüetschi, P. Delahay, Journ. Chem. Phys. 23, 195, 1955.
3. J. Horiuti, M. Polanyi, Acta phys. chim. URSS, 2, 505, 1935.
4. Н. К. Адам, Физика и химия поверхностей, Гостехиздат, М.—Л., 1947, стр. 415.
5. J. A. V. Butler, Proc. Roy. Soc., A **157**, 423, 1936.
6. О. Есин, В. Кожеуров, Журн. физ. химии, **17**, 4, 1943.
7. R. Parsons, J. O'M. Bockris. Trans. Farad. Soc., **47**, 914, 1951.
8. В. Н. Кондратьев, Структура атомов и молекул, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1946, стр. 306.
9. М. И. Темкин, Журн. физ. химии, **22**, 1081, 1948.
10. B. Post, C. F. Hiskey, Journ. Amer. Chem. Soc., **72**, 4203, 1950.
11. М. И. Темкин, Труды Совещания по электрохимии 1950 г., Изд-во АН СССР, 1953, стр. 181.
12. D. D. Eley, Journ. Phys. Colloid. Chem., **55**, 1016, 1951.
13. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Журн. физ. химии, **26**, 1854, 1952.
14. Я. М. Колотыркин, Н. Я. Бунэ, Журн. физ. химии, **21**, 581, 1947; Я. М. Колотыркин, Л. А. Медведева, Журн. физ. химии, **25**, 1355, 1951.

---

* Возможность использования уравнения (13) для проверки выводов теории перенапряжения уже обсуждалась ранее [13].

** Они принимают, что при $i = 10^{-3}$ А/см² на Pb $\eta = 0,85$ V и на Tl $\eta = 0,83$ V (среднее значение). Современные измерения [14] дают для $i = 10^{-3}$ А/см² следующие еличины (в H_2SO_4): на Pb $\eta = 1,20$ V, на Tl $\eta = 1,13$ V.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

ОБ ОДНОМ СЛУЧАЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ

(в связи с λ-переходами)

М. П. Мохнаткин

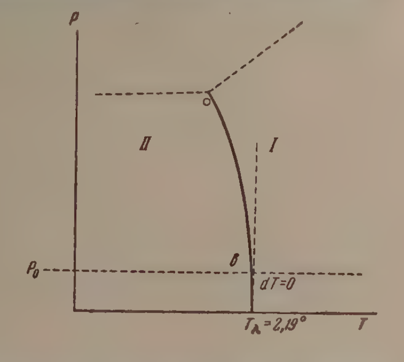
Две сосуществующие фазы становятся идентичными, если все их физические свойства будут одинаковы. Примером таких фаз могут служить критические фазы однокомпонентной системы жидкость — газ, удовлетворяющие условиям:

$$\Delta V = 0 \text{ или } \Delta\varphi_p = 0, \tag{1}$$

где V — удельный объем вещества, φ — удельный термодинамический потенциал.

Эти условия, однако, не являются достаточным критерием идентичности, так как идентичность фаз предполагает единое уравнение состояния вещества. Известны такие случаи равновесия фаз, когда разность удельных объемов исчезает ($\Delta\varphi_p = 0$), а теплота превращения не исчезает ($\Delta\varphi_T \neq 0$ — идентичности нет) [1]. Такие фазы находятся в равновесии вдоль отрезка $dT = 0$, который можно рассматривать как часть общей кривой равновесия фаз:

$$\frac{dp}{dT} = -\frac{\Delta\varphi_T}{\Delta\varphi_p}. \tag{2}$$



Общие условия равновесия фаз, как известно, можно выразить двумя равенствами:

$$\Delta\varphi_1 = \Delta\varphi_2; \quad d\varphi_1 = d\varphi_2 \tag{3}$$

Если приращения термодинамических потенциалов разложить в ряд Тейлора до членов второго порядка, то с учетом равенства (3), условия равновесия фаз вдоль прямолинейного участка кривой равновесия (вблизи точки *в*, см. рисунок) можно представить квадратным уравнением:

$$\Delta\varphi_{TT}\left(\frac{dT}{dp}\right)^2 + 2\Delta\varphi_{pT}\left(\frac{dT}{dp}\right) + \Delta\varphi_{pp} = 0, \tag{4}$$

дискриминант которого равен

$$D = 4(\Delta\varphi_{pT})^2 - 4\Delta\varphi_{TT}\Delta\varphi_{pp}.$$

Из этого уравнения при $D = 0$ непосредственно можно получить два уравнения *: уравнение Эренфеста для «скачка теплоемкости» [2,3]

$$\frac{\Delta C_p}{T} = -\frac{(\Delta\varphi_{pT})^2}{\Delta\varphi_{pp}} = \frac{(\Delta\alpha)^2 V_0^2}{\Delta\beta V} \tag{5}$$

* Эти уравнения «выводятся» в теории фазовых переходов второго рода на основе гипотезы Эренфеста. В выводе Кеезома [4] приращения энтропии вдоль λ-кривой незаконно заменяются дифференциалами (вместо $\Delta s_1 = \Delta s_2$ пишут $ds_1 = ds_2$). В выводах Лайпс [5] допущена ошибка: T и p нельзя рассматривать независимыми при равновесии фаз.

и уравнение Кеезома λ — кривой гелия [4]

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta C_p}{T\Delta\alpha V_0}. \tag{6}$$

В предельном случае, когда фазы сосуществуют вдоль отрезка $dT = 0$ ($\Delta\varphi_p = 0$), квадратное уравнение (4) переходит в равенство:

$$\Delta\varphi_{pp} = 0 \text{ или } \beta_1 = \beta_2 \tag{7}$$

(сжимаемость фаз одинакова).

Такой случай действительно наблюдается для гелия, когда фазовый переход в жидком гелии (λ-переход) происходит под давлением p_0 его насыщенных паров [4,5].

Все это дает основания рассматривать λ-переход в жидком гелии как фазовый переход первого (а не второго) рода с малой теплотой превращения [λ-кривая в этом случае должна иметь вогнутость в сторону оси давлений (см. рисунок), кривая ob]. Фазовая диаграмма гелия [4] подтверждает правильность этих выводов.

Государственный педагогический
институт
Саратов

Поступила
8. X. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Бриджмен, Новейшие работы в области высоких давлений, ГТТИ, М., 1948.
2. Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, ГТТИ, 1938,
3. М. А. Леонтович, Введение в термодинамику, ГТТИ, 1951.
4. В. Кеезом, Гелий, ГТТИ, М., 1949.
5. Lype, Phys. Rev., 69, 61, 1946.

ВТОРЫЕ ВИРИАЛЬНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ ДЛЯ ГАЗОВЫХ РАСТВОРОВ

Ш. Д. Заалишвили

При рассмотрении поведения газа при низких давлениях в уравнении состояния Камерлинг-Оннеса можно пренебречь всеми вириальными коэффициентами, кроме второго. Такое допущение приводит для чистого газа к уравнению состояния, известному под названием уравнения состояния со вторым вириальным коэффициентом [1]:

$$pV = RT\left(1 + \frac{B}{V}\right), \tag{1}$$

B — второй вириальный коэффициент газа, являющийся функцией только температуры; V — молярный объем газа.

Уравнение (1) выводится методом статистической механики [2,3] и правильно передает все термодинамические свойства реального газа при низких давлениях.

Уравнение состояния для газовых растворов при низких давлениях имеет ту же форму, что и уравнение для реального газа (1). В этом случае вместо B имеем значение B_m, которое является вторым вириальным коэффициентом для газового раствора; последний для раствора связан с вириальными коэффициентами для чистых газов и составом смеси соотношением:

$$B_m = \sum N_i N_k B_{ik}, \quad i = 1, 2, \ldots, \alpha, \quad k = 1, 2, \ldots, \alpha. \tag{2}$$

Согласно уравнению (2) для двойного газового раствора

$$B_m = B_{11}N_1^2 + 2B_{12}N_1N_2 + B_{22}N_2^2. \tag{3}$$

Коэффициент B_{ik} зависит только от температуры и связан с энергией взаимодействия ε_{ik} двух разнородных молекул совершенно аналогичным уравнением, как второй вириальный коэффициент B для чистого газа [1]

$$B_{ik} = 2\pi N \int_0^\infty [1 - \exp\{-\varepsilon_{ik}/kT\}]\, r^2 dr. \tag{4}$$

Уравнение (4) справедливо только для молекул, обладающих шаровой симметрией.

Если сжимаемость чистых газов и паров изучена недостаточно, то сжимаемость газовых растворов почти не исследована. Данные $p - V - T$ при низких давлениях, необходимые для вычисления вторых вириальных коэффициентов для газовых растворов, весьма скудны [4]. Наличие значений различных вириальных коэффициентов, особенно для газовых растворов, облегчит в значительной степени термодинамические вычисления. Необходимо иметь, например, значения различных вириальных коэффициентов для вычисления растворимости веществ в сжатых газах, как это непосредственно вытекает из исследований И. Р. Кричевского и сотрудников [4]. Поэтому мы сочли полезным собрать разбросанные по разным источникам данные о втором вириальном коэффициенте для газовых растворов и выбрать наиболее надежные значения.

ВИРИАЛЬНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ — B_{12} ДЛЯ ГАЗОВЫХ РАСТВОРОВ

Растворы гелия с другими газами. Для систем гелий — азот и гелий — кислород приводим значения B_{12}, вычисленные Иттербиком [5] по измерениям скорости звука в газовых растворах при низких температурах.

Для системы гелий — азот приводим также значение B_{12} при температуре 298,16° K, вычисленное Эдвардсом и Розвиром [6] косвенным методом определения вторых вириальных коэффициентов, — посредством измерения изменения объема при смешении двух газов (табл. 1).

Таблица 1

Значения — B_{12}, *см³/моль*

T, °K	75	80	85	90	298,16
Гелий—азот [5,6] . . .	89,6	60,5	—	26,9	—12,5
Гелий—кислород [5] . .	—	74,9	50,6	33,6	—

Растворы водорода с другими газами. Для систем водород—азот, водород — кислород, водород — окись углерода приводим значения B_{12}, полученные Иттербиком [5] по вышеуказанному нами методу. Кроме того, для систем водород—азот и водород — этилен приводим значения B_{12}, вычисленные Эдвардсом и Розвиром [6] по экспериментальным данным при температуре 298,16° К.

Значение B_{12} для растворов с азотом хорошо согласуется с экспериментальными и теоретическими значениями, полученными другими авторами [7,8]. Растворы водород — азот не подчиняются уравнению (3) при низких температурах. Удовлетворительный результат в этом случае можно получить при применении уравнения

$$B_m = B_{11}N_1^{3/2} + B_{12}N_1^3N_2 + B_{22}N_2^{3/2}, \quad (5)$$

N_1 и N_2 — молярные доли азота и водорода (табл. 2)

Таблица 2

Значения — B_{12}, *см³/моль*

T, °K	Водород — азот [5, 6]	Водород — кислород [5]	Водород — окись углерода [5]	Водород — этилен [6]
75	—215		143	
80	—179	146	103	
85	—134	107	87,4	
90		65	74	
298,16	— 14,1			39,6

Растворы азота с другими газами. Для систем азот — этилен и азот — фтористый метил приводим единственно известные нам значения B_{12}, вычисленные по методу Эдвардса и Розвира [6, 7] (табл. 3)

Таблица 3

Значения — B_{12}, *см³/моль*

T, °K	Азот — этилен [6]	Азот — фтористый метил [7]
298,16	54,6	36

Растворы метана с другими газами. Для системы метан—этан значения B_{12} вычислены автором [9] по экспериментальным данным $p - V - T$ [10] с использованием вторых вириальных коэффициентов для чистых газов [1] (табл. 4).

Таблица 4

Значения — B_{12} для растворов метан — этан [9], *см³/моль*

T, °K	294,2	310,9	327,5	344,2	360,9	377,5	394,2
$-B_{12}$	112	103	93,9	85,6	77,6	70,8	65,4

Приводим для системы метан — н-бутан значения B_{12}, вычисленные Битти и Штокмайером [11] на основании ими же полученных экспериментальных данных $p - V - T$ (табл. 5).

Приводим также значения B_{12} (табл. 6), вычисленные автором [9] по экспериментальным данным [12] для сжимаемости газовых растворов с большой концентрацией метана (выше 75 мол. %). Данные табл. 6 следует считать ориентировочными.

Таблица 5

Значения — B_{12} для растворов метан — н-бутан [11], *см³/моль*

T, °K	423,16	448,16	473,16	498,16	523,16	548,16	573,16
$-B_{12}$	81,6	69,4	60,4	51,2	42,0	35,2	29,2

Таблица 6

Значения — B_{12} для растворов метан — н-бутан, *см³/моль*

T, °K	294,2	310,9	327,5	344,2	360,9	377,5	394,2
$-B_{12}$	317	296	282	271	263	257	252

Значения B_{12} (табл. 7) для системы метан — н-пентан вычислены автором [9] по экспериментальным данным $p - V - T$ [13] для газовых растворов с большей концентрацией метана (выше 75 мол. %). Эти данные следует считать ориентировочными.

Таблица 7

Значения — B_{12} для растворов метан — н-пентан, *см³/моль*

T, °K	310,9	344,2	377,5	410,9	444,2	477,5	510,8
$-B_{12}$	196	142	107	83	67	55	46

Растворы двуокиси углерода с другими газами. Для систем двуокиси углерода с гелием, водородом, азотом, кислородом и этиленом приводим значения B_{12}, вычисленные Эдвардсом и Розвиром [6] по собственным экспериментальным данным при температуре 298,16° K (табл. 8).

В случае раствора двуокись углерода — водород значение B_{12} резко отличается от экспериментального и теоретического значений, приведенных в других работах [7]. Для системы двуокись углерода — азот приведенное значение B_{12} хорошо согласуется с данными других авторов [7].

Для системы двуокись углерода — фтористый метил приводим единственное значение B_{12}, вычисленное Люнбеком и Боербумом [7] по их экспериментальным данным. Это значение значительно расходится с теоретическим [7] (табл. 8).

Таблица 8

Значения — B_{12}, *см³/моль*

T, °K	Двуокись углерода — гелий [6]	Двуокись углерода — водород [6]	Двуокись углерода — азот [6]	Двуокись углерода — кислород [6]	Двуокись углерода — этилен [6]	Двуокись углерода — фтористый метил [7]
298,16	36,1	32,9	47,5	56,4	125	149

Для системы двуокись углерода — водяной пар Штокмайер [14] вычислил значения B_{12} по экспериментальным данным, полученным Джиллеспаем и сотрудниками [14] (табл. 9).

Значения B_{12} для систем двуокись углерода — метан и двуокись углерода — этан (табл. 10) вычислены автором [9] по экспериментальным данным $p - V - T$ [15, 16].

Растворы некоторых органических паров. Ламберт и его сотрудники [17] вычислили значения B_{12} для систем хлороформ — диэтиловый эфир, н-гексан — хлороформ и н-гексан — диэтиловый эфир по ими же полученным данным для сжимаемости газовых растворов (табл. 11).

Таблица 9

Значения $-B_{12}$ для растворов двуокись углерода — водяной пар [14], *см³/моль*

T, °K	343,16	363,16
$-B_{12}$	123	111

Таблица 10

Значения $-B_{12}$, *см³/моль*

T, °K	310,9	344,2	377,5	410,9	444,2	477,5	510,8
Двуокись углерода — метан	63,2	48,2	36,6	27,4	19,8	13,6	8,4
Двуокись углерода — этан	103	87,5	73,3	60,4	48,2	37,0	26,6

Таблица 11

Значения $-B_{12}$, *см³/моль*

T, °K	Хлороформ — диэтиловый эфир [17]	н-Гексан — хлороформ [17]	н-Гексан — диэтиловый эфир [17]
326,2	1520	1190	1130
338	1290		
352	1030	960	940
363	870		
393	500		

Критический просмотр литературных данных показал, что для газовых растворов вторые вириальные коэффициенты почти неизвестны. Поэтому возникает интересная задача — произвести точные экспериментальные исследования для определения сжимаемости газовых растворов при низких давлениях.

Горьковский политехнический институт им. А. А. Жданова

Поступила 26. I. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Ш. Д. Заалишвили, Усп. химии, 24, 759, 1955.
2. Л. Ландау и Е. Лифшиц, Статистическая физика; Гостехиздат, М.—Л., 1951.
3. Р. Фаулер и Э. Гуггенхейм, Статистическая термодинамика, ИИЛ, М., 1949.
4. И. Р. Кричевский, Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях, Госхимиздат, М.—Л., 1952.
5. A. van Itterbeek, W. van Doninck, Proc. Phys. Soc. (London), 62B, 62, 1949.
6. A. E. Edwards a. W. E. Roseveare, Journ. Amer. Chem. Soc., 64, 2816, 1942.
7. R. I. Lunbeck a. A. J. H. Boerboom, Physica, 17, 76, 1951.
8. A. Michels a. T. Wassenaar, Appl. Sci. Res., AI, 258, 1949.

9. Ш. Д. Заалишвили, Журн. физ. химии, 26, 970, 1952.
10. B. H. Sage a. W. N. Lacey, Ind. Eng. Chem., 31, 1497, 1939.
11. J. A. Beattie a. W. H. Stockmayer, Journ. Chem. Phys., 10, 473, 1942.
12. B. H. Sage, R. A. Budenholzer a. W. N. Lacey, Ind. Egn. Chem., 32, 1262, 1940.
13. B. H. Sage, H. H. Reamer, R. H. Olds a. W. N. Lacey, Ind. Eng. Chem., 34, 1108, 1942
14. W. H. Stockmayer, Journ. Chem. Phys., 9, 863, 1941.
15. H. H. Reamer, R. H. Olds, B. H. Sage a. W. N. Lacey, Ind. Eng. Chem., 36, 88, 1944.
16. H. H. Reamer, R. H. Olds, B. H. Sage a. W. N. Lacey, Ind. Eng. Chem. 37, 688, 1945
17. J. H. P. Fox a. J. P. Lambert, Proc. Roy. Soc. (London), A 210, 557, 1952.

О НЕКОТОРЫХ НЕДОСТАТКАХ РАЗВИТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ ФАЗ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА

Б. Ф. Ормонт

Основой термодинамической интерпретации процесса является уравнение реакции, которое должно задавать не только химический, но и фазовый состав компонентов. Термодинамические характеристики не могут иметь физического смысла, если уравнение реакции составлено неверно. С этого элементарного положения мы вынуждены начинать данную статью не потому, что оно забыто, а потому, что классические представления, на которые опиралось написание уравнения реакции и формулы ее компонентов, в свете современной науки слишком часто оказываются неверными (см. также [1]).

Теоретическая химия оперирует с представлениями, в которых химическому соединению, как правило, приписывается постоянный состав с целочисленными стехиометрическими коэффициентами. Такой подход опирается на стехиометрические законы химии (постоянства состава, простых и кратных отношений), на валентные характеристики, вытекающие из периодического закона Менделеева, на подтверждение этих характеристик современной квантовой химией и теорией тонкой структуры спектров.

В то же время уже Менделеев отмечал [2], что наряду с соединениями определенными, подчиняющимися стехиометрическим законам химии, существуют соединения неопределенные — металлические сплавы, стекла, не подчиняющиеся этим законам. 40 лет назад Н. С. Курнаков развил учение о химическом индивиде [3] в том смысле, что на основе соединения постоянного состава может возникать фаза переменного состава. Исследуя кривую состав — свойство можно обнаружить два принципиально разных случая: состав соединения, на котором основана фаза, лежит в границах ее гомогенности (дальтонид) или вне этих границ (бертоллид) [4].

Из такого подхода, сыгравшего большую роль в развитии физико-химического анализа, вытекало, что основная характеристика фазы переменного состава давалась прежде всего по свойствам соединения, на котором основана фаза, так же как, например, при исследовании водных растворов NaCl прежде всего изучались термодинамические характеристики самого NaCl. В результате, в случае твердых фаз переменного состава представителем фазы в термодинамических исследованиях принималось до сих пор соединение со стехиометрическим составом.

В [5] (стр. 18, 20, 146, 206, 262), [1,6] нами указывалось, как на крупный недостаток,— на отрыв структурных исследований от термодинамических и термодинамических от структурных. Это нашло свое выражение в многочисленных фактах. Здесь мы остановимся только на имеющих прямое отношение к рассматриваемому вопросу.

Наиболее важным является то, что многочисленные классы соединений, ранее безусловно считавшихся определенными, окислы, сульфиды, селениды, гидриды, нитриды, карбиды, галогениды, в свете современных данных часто образуют фазы переменного состава с широкими областями гомогенности.

Хотя прецизионных количественных исследований границ гомогенности фаз в литературе мало, полуколичественные данные имеются. Область гомогенности простирается либо по обе стороны от стехиометрического состава MX (например, фаза «TiO» от $TiO_{0,7}$ до $TiO_{1,25}$), либо по одну сторону и притом или в сторону избытка металла (например, TiC_x), или в сторону избытка неметалла (например, Fe_xO) против стехиометрического, где $x \leqslant 1$. В случае «FeO», вюстита, имеющего структуру, близкую к NaCl, было установлено, что предельно высокое содержание в нем железа отвечает составу $FeO_{0,95}$, т. е. $x = 0,95$ (см. [5] стр. 482).

Получение фазы, имеющей стехиометрический состав, часто оказывается или невозможным, или очень трудным делом (по причинам как термодинамического, так, отчасти, и кинетического порядка). Это обычно имеет место, особенно, при одностороннем положении области гомогенности фазы относительно стехиометрического состава. Поэтому нам кажется целесообразным различать фазы переменного состава, имеющие одно- и двусторонние области гомогенности. Во всяком случае стехиометрический состав может оказаться нереальным, фиктивным, не отвечать действительному составу препарата. Оперирование же в экспериментальных и теоретических работах с таким якобы имеющим место, а в действительности нереальным составом неправильно в научном и методологическом отношении.

Между тем именно такое положение сложилось в химии фаз переменного состава и, в частности в химической термодинамике и термохимии, в результате некоторого

отставания в развитии, за последние годы, учения о химическом индивиде. На это нами в общей форме неоднократно указывалось ранее и ниже будет подробно рассмотрено на ряде конкретных примеров.

Важность этого вопроса вытекает и из общетеоретических соображений, сформулированных в [1,6] и излагаемых вкратце здесь. Попытки отдельных кристаллографов и кристаллохимиков (например, Новотный, Эванс) объявить отмененными стехиометрические законы химии, заменив их геометрическими закономерностями, были подвергнуты [1,6] критике*.

Мы указывали, что строение и устойчивость кристаллов определяются прежде всего строением атомов, слагающих кристалл; что основные стехиометрические законы и следствия из них сохраняют свою силу в первую очередь для тех случаев, для которых они были открыты: образования соединений в газовой фазе, т. е. имеющих молекулярное строение. Молекула является основной формой существования соединения и в молекулярном кристалле. Ее состав определяется химической формулой с целочисленными коэффициентами, ибо атомы не могут вступить в реакцию в дробных соотношениях. Следовательно, вещества с молекулярной структурой во всех агрегатных состояниях должны иметь состав, отвечающий стехиометрическим законам.

В [5] и [6] отмечалось, что в силу иных причин ионные кристаллы ($NaCl$), иногда металлические (типа Cu_9Al_4) и с ковалентной связью (SiC), могут иметь целочисленные стехиометрические коэффициенты и узкую область гомогенности, часто превращающуюся в линию, что отвечает постоянному (практически) составу. Но в то же время, в случаях таких координационных решеток, возникают и принципиальные отличия: понятие молекулы для них не имеет физического смысла — поле кристаллической решетки внутри и вне молекул нивелировано, электроны перераспределены по всем атомам; часто возникают фазы переменного состава с широкой областью гомогенности; уже не молекула, а ф а з а является реальной формой существования соединения в немолекулярных кристаллах. В пределах границ ее гомогенности, в общем случае бертоллида «в широком смысле слова» [6] все составы практически равноправны, и нет физических оснований считать, что произвольно выбранный один из них, например, имеющий целочисленные коэффициенты, есть именно тот, на котором «основана фаза». Такое определение в данном случае теряет физический смысл. (См. [1].)

Приняв это положение, надлежит сделать и важный вывод: основной задачей теоретической химии в этом случае являются характеристика свойств фаз переменного состава в пределах всей области гомогенности фазы с тою же тщательностью и всесторонностью, с какой были исследованы химические соединения, подчиняющиеся стехиометрическим законам, и создание на такой экспериментальной базе общей теории фаз переменного состава. Для этого необходимо: установить структуру фаз; найти границы их гомогенности не на основе обычной дебаеграммы, что, как правило, имеет место, а в результате прецизионного исследования периодов идентичности и интенсивности линий, учесть серьезные оговорки, в которых нуждается термодинамическое определение понятия «фаза» ([5], стр. 219—220); в случае обычных неоднофазных препаратов избежать приписывания одной какой-то фазе свойств, в действительности относящихся к смеси фаз, и в равной мере не допускать произвольного охарактеризования фазового состава системы на основе априорных, часто устаревших теоретических предпосылок вместо современного структурного и химического фазового анализа.

Для развития химии фаз переменного состава важен высокий уровень прецизионного рентгеновского и химического фазового анализа; точность фазовой характеристики системы, изучение на такой основе строения, термодинамики и свойств фаз переменного состава с учетом характера химической связи и условий образования.

С этой точки зрения, постановка современных термодинамических исследований нам кажется совершенно недостаточной и, часто, неправильной, а справочные издания вызывают неудовлетворенность. Сошлемся на выпущенный Бюро стандартов США, сборник термодинамических величин [5]. Бесполезно искать здесь общепринятых в литературе [8] (стр. 241—262), [9,10] обозначений структур фаз. В большинстве случаев, около формул соединения, энтальпия и свободная энергия образования которого даются, стоит только значок «с», что означает кристаллическое состояние. Это имеет место и в таких случаях, как $CdBr_2$, CdJ_2, которые, как известно [5] (стр. 414—415), образуют по несколько структурных форм. Лишь в некоторых случаях применяется старинный метод обозначения по цвету, например «красная окись ртути с II»**; изредка, что гораздо лучше, даются названия минерала, например «ZnS сфалерит». Очень часты в тексте неясные обозначения, например, «AgBr с II» или «NiTe с I», причем читателю остается догадываться, о какой структурной форме идет речь, или искать оригинальную работу без обоснованной надежды получить более точную фазовую характеристику.

---

* Эта наша точка зрения была позже (1954) отражена, например, в докладе Г. С. Жданова и выступлении Н. В. Белова [7].

** Между тем цвет никак не является свидетельством фазового состава системы.

Наконец, отсутствуют характеристики фазового состояния исходных компонентов. Например, надо догадываться, дается ли теплота образования SnS для синтеза, исходя из кубического или тетрагонального олова.

Современные калориметрические методы обеспечивают точность определения стандартной энтальпии образования фазы, не меньшую, чем 0,1%. Между тем ошибка за счет неправильной характеристики фазового состояния компонентов или продуктов реакции может составить 500—1000 *кал/г-атом*, т.е. $\approx$1—3%, а в ряде случаев и гораздо бо́льшую, даже если речь идет о фазе постоянного состава.

В случае фаз переменного состава величина ошибки может вырасти в огромной мере. Наиболее существенным является тот недостаток, что такие фазы в термодинамическом отношении описываются неверно: вместо фазы, в пределах границ ее гомогенности фигурирует соединение, «на котором основана» фаза. Если область гомогенности узка, то ошибка при ее характеристике по одному составу может достигать тех же 1—3%. Но при образовании, например, карбидов тантала область гомогенности фазы простирается [5,11] от $TaC_{0,58}$ до $TaC_{0,91}$ (и, вероятно, до TaC). Как это было нами показано, [7], теплоты и свободные энергии образования фазы в зависимости от состава, в указанных границах, изменяются от 18 000 до 34 000 *кал/моль*, т. е. вдвое, а стехиометрический состав достигается с большим трудом. Несомненно, такая же картина должна иметь место и во многих других карбидных, нитридных, окисных и тому подобных системах, если только область гомогенности фазы достаточно широка. Однако существующие справочники, в том числе и [9], не отражают зависимости термодинамических свойств фазы от ее состава в пределах области гомогенности. Не отражают и не ставят даже такого вопроса и новейшие оригинальные исследования, в частности, сделанные очень солидными учреждениями, как например, термодинамическим отделом Горного бюро США.

Как показал еще Эрлих [12], окислы титана — это фазы переменного состава. Нами отмечалось [5] (стр. 462), что недостатком этой работы является отсутствие прецизионной рентгенографической и термодинамической характеристики этих фаз. Однако Хэмфри [13, 14] в своих недавних прецизионных калориметрических исследованиях карбидов и окислов, в частности титана и тантала, допускает тот же, нам кажущийся принципиально неправильным, общераспространенный подход (термодинамическую характеристику не всей области гомогенности, а «соединения постоянного состава»; произвольную характеристику фазового состояния, например, в случае карбидов титана — подробнее см. [6]— рентгеноструктурную характеристику на основании лишь простых дебаеграмм, тогда как для суждения о границах гомогенности следует привлекать методы прецизионного исследования изменений межплоскостных расстояний, а также контроль интенсивностей). Имеет место и существенная экспериментальная ошибка: отсутствие микрохимического анализа на углерод при неполноте сгорания (см. [7]). Как видно из [6], допускаемая при таком подходе погрешность может достигать 15 000—20 000 *кал/моль*.

Аналогичные недостатки встречаются и в других современных экспериментальных термодинамических работах, в термохимическом отношении — сделанных на высоком техническом уровне (см. [15—17]).

Например, в [17] тщательно определялась энтальпия и свободная энергия образования закиси кобальта и закиси никеля, явных фаз переменного состава. Но обеим приписан был состав MO, хотя данные химического анализа свидетельствовали, например, о наличии избытка кислорода в «CoO». Изменения межплоскостных расстояний не исследованы; неизвестно, растворился ли кислород в CoO или образовал более высокий окисел (новую фазу). Слабые дополнительные линии рентгенограмм не индицированы, возможно, они относятся к продукту реакции с кварцевым тиглем.

Одной из неотложных задач современной химии является устранение этих недостатков, что вытекает из изложенных выше теоретических установок, и что, в свою очередь, позволит развить теорию подобных фаз, занимающих важное место не только в теоретической, но и в практической химии и в разнообразных отраслях техники.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
20. II. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Ф. Ормонт, Журн. неорг. химии, 1, № 7, 1956.
2. Д. И. Менделеев, Основы химии, Госиздат, т. 1, 1927, стр. 17, 235.
3. Н. С. Курнаков, Введение в физико-химический анализ, Изд-во АНСССР, 1940.
4. Б. Ф. Ормонт, Журн. физ. химии, 22, 1406, 1948; Журн. общ. химии, 19, 210, 1949.
5. Б. Ф. Ормонт, Структуры неорганических веществ, Техтеоретиздат, 1950, стр. 19.
6. В. И. Смирнова и Б. Ф. Ормонт, ДАН, 96, 557, 1954; 100, 127. 1955.

7. Г. С. Жданов, Доклад на 1-м Совещании по кристаллохимии АН СССР, 1954; Н. В. Белов, выступление по докладу Н. В. Белова и Г. Б. Бокия на том же Совещании, М. ИОНХ, 1954.
8. F. D. Rossini, D. D. Wagmana, W. K. Ewans, S. Levine, J. Iaffe. Selected Values of Chem. Thermod. Properties, Circul. of the Nation. Bur. of Standards, 500, 1952.
9. Strukturbericht. Akadem. Velagsges. Bd I—VII, Leipz., 1931.
10. Г. Б. Бокий, Кристаллография, Изд-во АН СССР, 1954.
11. В. И. Смирнова и Б. Ф. Ормонт, ДАН, 96, 127, 1955.
12. P. Ehrlich, Zs. Elektrochem. 45, 362, 1939.
13. G. L. Humphrey, Journ. Amer. Chem. Soc., 73, 1587, 1951.
14. G. L. Humphrey, Journ. Amer. Chem. Soc., 73, 2261, 1951; 76, 978, 1954.
15. R. Orr, Journ. Amer. Chem. Soc., 76, 857, 1954.
16. R. A. Oriani, W. K. Murphy, Journ. Amer. Chem. Soc., 76, 343, 1954.
17. B. J. Boyle, E. G. King, K. C. Conway, Journ. Amer. Chem. Soc., 76 3835, 1954.

К ВОПРОСУ О ТОЛЩИНЕ ПЕРВИЧНЫХ ОКИСНЫХ ПЛЕНОК НА АЛЮМИНИИ И ЖЕЛЕЗЕ

Н. К. Андрущенко

В работе [1] методом натекания было установлено, что на поверхности алюминия при низких давлениях кислорода возникает окисная пленка в 4—5 атомных слоев при расчете на видимую поверхность. Вопрос о числе слоев кислорода при учете истинной поверхности остается открытым, хотя некоторые данные о величине истинной поверхности нам удалось получить на основании следующих опытов.

Исследовалось окисление железного порошка, полученного восстановлением из окалины в азото-водородной смеси при 980°С. При помощи отсеивания была получена фракция с размером частиц 0,05—0,07 *мм*. Для этой фракции порошка по методу адсорбции азота при температуре —196° была определена удельная поверхность, которая оказалась равной 0,5 $м^2/г$.

Навеска порошка (76 *г*) помещалась в ампулу, из которой эвакуировался воздух. Для удаления поверхностной окисной пленки порошок восстанавливался в водороде при температуре около 400°С в течение 20—40 час., практически до прекращения уменьшения давления в приборе. Затем прибор эвакуировался, и порошок выдерживался в условиях высокого вакуума (порядка 10^{-6} *мм* рт. ст.) при температуре 420—440°С в течение 3—4 час. для удаления водорода из массы порошка. Окисление порошка проводилось ступенчато; сначала при начальных давлениях воздуха (осушенного ловушкой с жидким кислородом и неосушенного) 1—3 *мм* рт. ст., а затем при начальных его давлениях 37 *мм*, 100 *мм* и атмосферном. После этого порошок снова восстанавливался, а затем пассивировался чистым кислородом при начальных давлениях 0,1 *мм* рт. ст. (11 порций) и окислялся при 134 *мм* рт. ст., причем окисление проходило в основном за первые 10 мин.

Опыты показали, что окисление железного порошка кислородом, осушенным и не осушенным воздухом, прекращалось после образования на поверхности частиц окисной пленки толщиною в 4 слоя кислорода. С этой величиной хорошо согласуются данные, полученные из количества водорода, ушедшего на восстановление окисной пленки (5 слоев кислорода). В работах [2, 3] получены примерно такие же величины.

Исследовалось окисление осажденных на стекло в вакууме железных и алюминиевых слоев толщиною 200—500 Å при комнатной температуре и при начальных давлениях 0,10—0,15 *мм* рт. ст. манометрическим методом. Окисление в основном завершалось в течение первых 10 мин. после образования окисной пленки толщиною в 17—20 слоев кислорода на железе и 7—8 слоев на аллюминии (при расчете на видимую поверхность).

Из сопоставления результатов опытов первого и второго следует, что осажденное в вакууме железо имеет истинную поверхность в 4—5 раз больше видимой. Принимая такой же коэффициент грубости для конденсированного в тех же условиях алюминия, мы получим толщину окисной пленки на нем примерно в 1,5—2 слоя кислорода при расчете на истинную поверхность.

Окисление конденсированных в вакууме слоев алюминия и железа при комнатной температуре проводилось также по методу натекания кислорода в прибор со свежим слоем металлов [1] толщиною 200—500 Å. В этом случае были получены толщины окисной пленки в 7—11 слоев кислорода на железе и 4—7 слоях кислорода на алюминии при расчете на видимую поверхность. Здесь коэффициент грубости был, повидимому, равен 2—3.

Окисление конденсированных в вакууме железа и алюминия при температурах —183 и — 196° С и давлениях порядка 0,1 *мм* привело к образованию окисной пленки толщиною в 8—9 слоев кислорода на железе и 4—5 слоев кислорода на алюминии (на видимую поверхность). Адсорбция кислорода при этих условиях оказалась необратимой. На это указывает отрицательный результат по повторному окислению этих металлов после тщательной эвакуации прибора при тех же температурах.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
22. II. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. К. Андрущенко и П. Д. Данков, ДАН, **62**, 359, 1948.
2. Р. Х. Бурштейн, Н. А. Шумилова, К. А. Гольберт, Журн. физ. химии, **20**, 789, 1946.
3. M. A. H. Lanyon a. B. M. W. Trapnell, Proc. Roy. Soc., **227**, 387, 1955.

К ВОПРОСУ О ПРИГОТОВЛЕНИИ СПЕЦИФИЧЕСКИХ АДСОРБЕНТОВ

З. З. Высоцкий и М. В. Поляков

Подобно тому как в мультиплетной теории катализа А. А. Баландина решающими факторами являются геометрическое и энергетическое соответствие активных мест поверхности катализатора, с одной стороны, и молекул катализируемых веществ,—с другой, в теории специфической адсорбции и в вопросах приготовления специфических адсорбентов не меньшую роль играет соответствие геометрических и энергетических характеристик адсорбируемых молекул и геометрического и энергетического рельефа поверхности адсорбента. Особенно большое значение этот вопрос имеет в случаях, связанных с выделением природных и синтезированных веществ из очень разбавленных растворов и с хроматографическим разделением трудно разделимых смесей.

В последние несколько лет проблема приготовления адсорбентов, обладающих специфическими адсорбционными свойствами по отношению к наперед заданным веществам, начинает привлекать к себе внимание все более широкого круга исследователей. Иностранные авторы ссылаются на работу Дикки [1], как первую работу в области приготовления специфических адсорбентов (силикагелей) с наперед заданными свойствами [2—6]. Сущность примененного Дикки метода состоит в том, что образование золя кремнекислоты из растворов силиката и кислоты, его последующее застудневание и сушка проводятся в присутствии добавленного к одному из исходных растворов красителя — метилоранжа или его гомологов — этилоранжа, пропилоранжа и бутилоранжа. После сушки почти весь краситель удаляется экстракцией метанолом. Полученные таким образом силикагели проявляют резко выраженную специфическую адсорбцию по отношению к тому красителю, в присутствии которого формировалась структура силикагеля. При этом важно отметить, что эффект специфичности наблюдается только в случае обычных стекловидных силикагелей, получающихся через застудневание золя в гидрогель с последующей его сушкой, при которой скелет геля стягивается, и не наблюдается в случае получения так называемых меловидных силикагелей, которые сразу выпадают в виде осадка, не проходя через стадию застудневания и, вообще говоря, обладают более трудно регулируемой пористой структурой. Специфические адсорбционные свойства таких силикагелей постепенно исчезают при длительном хранении при комнатной температуре. Этот метод применим в случае любого вещества, адсорбирующегося на силикагеле в обычных условиях.

В первой работе Дикки [1], носившей предварительный характер, дано лишь краткое объяснение эффекта специфичности и сказано, что автор в своей работе руководствовался точкой зрения Паулинга [7] на процесс образования антител, обладающих, как известно, дополнительной структурой по отношению к структуре введенного в организм антигена. В поздней работе Дикки [5] и особенно в статье Холдемана и Эмметта [6] предлагается более детальный механизм образования специфических силикагелей, который в основном сводится к следующему.

При формировании структуры силикагеля в присутствии красителя молекулы последнего, адсорбируясь на поверхности элементарных частиц лабильного скелета гидрогеля, обусловливают образование такого рельефа поверхности частиц кремнекислоты, который находится в геометрическом соответствии со строением молекул красителя. Удаляемые в процессе экстракции метанолом молекулы красителя оставляют на поверхности скелета геля микропоры — отпечатки соответствующего строения. Участки поверхности силикагеля, покрытые такими отпечатками, обладают адсорбционной способностью по отношению к молекулам данного красителя, во много раз превышающей адсорбционную способность на местах поверхности без таких отпечатков. При длительном хранении гель стареет и в результате усиливающейся его кристаллизации микрорельеф изменяется, отпечатки стираются, специфичность падает.

Ссылаясь на уже осуществленное [3] при помощи таких специфических силикагелей успешное разделение оптических изомеров камфосульфоновой кислоты (до 30% обогащения *l*-изомером за один проход *dl*-смеси через адсорбент), Холдеман и Эмметт справедливо отмечают теоретическое и практическое значение этого явления, которое, как они указывают, впервые было изучено и объяснено Дикки в 1949 г.

Однако мы считаем необходимым сообщить нижеследующее: еще в 1931 г. М. В. Поляков опубликовал статью, в которой говорилось:

«Если удаление воды из геля при низких температурах приводит обычно к образованию силикагеля с большим содержанием пор, то одновременно с сушкой внедре-

ние в эти поры того или иного легко удаляемого вещества, по моему мнению, должно привести к лучшей фиксации пор, к известному их оформлению, зависящему от особенностей внедряемого вещества. Эта предпосылка легла в основу той методики, которой я в этой работе пользовался».

В этом сообщении далее описан метод тонкой регулировки пористости силикагеля путем высушивания гидрогеля кремневой кислоты в атмосфере паров бензола, толуола и ксилола, молекулы которых в процессе сушки гидрогеля заменяют молекулы воды на поверхности скелета силикагеля и формируют ее.

В следующей статье М. В. Полякова с сотрудниками [9] указывалось, что «удаление воды из кремневого геля или силикагеля, содержащего 60—70% воды, в атмосфере того или иного пара приводит к получению силикагеля, активность которого определяется размером и строением молекул пара — формователя».

Наконец, в последней статье М. В. Полякова с сотрудниками [10] этот вопрос был особенно детально исследован и предложен механизм формирования силикагелей со специфическими свойствами, суть которого ничем не отличается от механизма Дикки—Холдемана — Эммета, как это можно видеть из приводимых ниже цитат из этой статьи:

«Для того чтобы в условиях интенсивного удаления водяных паров вся поверхность силикагеля оказалась, в конце концов, занятой другим веществом, нет надобности в особой поверхностной активности этого вещества; достаточно наличия способности у него в парообразном состоянии адсорбироваться силикагелем. Следовательно, бензол и всякое другое парообразное вещество может быть формователем при сушке силикагеля в условиях, когда пары воды все время замещаются парами формователя».

«Специфичность общего строения формователя сказывается и на кинетике адсорбции, как это видно из рис. 10, 11. Силикагель, формированный в атмосфере бензола, чрезвычайно медленно сорбирует толуол и особенно ксилол, размеры частиц и строение которых заметно отличны от аналогичных констант бензола. Возможно, сказывается также медленность двумерного передвижения адсорбированных частиц толуола и ксилола по поверхности, структура и профиль которой сформировались под воздействием слоя бензола, а не толуола и ксилола».

«Следовательно, овладение регулировкой адсорбционной характеристики теснейшим образом должно быть связано с регулировкой не только пористости, но и структуры поверхности; вопрос, таким образом, упирается в необходимость подхода к формователям как к веществам определенного строения, ориентирующимся на поверхности при формовке определенным образом и дающим поверхностный слой такого строения, которое может обеспечить возможность влияния на структуру поверхности».

Квазикристаллическая мономолекулярная пленка, которая закрепляется на поверхности адсорбента в момент формирования этой поверхности, оставляет в известном смысле отпечаток на поверхности адсорбента. Такую же роль в развитии пористости того или иного рода играет конденсирующаяся в порах жидкость, квазикристаллическое строение которой определяет зависимость характера пористости не только от количества адгезированных слоев, но также и от размеров и строения частиц адсорбтива — формователя.

Само собой разумеется, что построение полной теории, охватывающей затронутый здесь вопрос, требует дальнейшей проверки действия ряда других формователей при различных условиях. То обстоятельство, что изложенная здесь трактовка экспериментальных данных по существу была предпосылкой работы, подтвердившейся на опыте, говорит о правильности нашего подхода к разрешению проблемы, имеющей актуальное значение в теоретическом и практическом отношениях».

Исходя из всего изложенного выше, мы можем лишь высказать сожаление о том, что авторы работ [1—6], повидимому, не были знакомы с работами одного из нас, опубликованными в 1931—1937 гг.

Академия наук УССР
Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Киев

Поступила
3. III. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. F. H. Dickey, Proc. Natl. Acad. Sci., 35, 227, 1949.
2. R. Curti, U. Colombo, F. Clerici, Gazz chim. ital., 82, 491, 1952.
3. R. Curti, U. Colombo, Journ. Amer. Chem. Soc., 74, 3961, 1952.
4. S. A. Bernhard, Journ. Amer. Chem. Soc., 74, 4946, 1952.
5. F. H. Dickey, Journ. Phys. Chem., 59, 695, 1955.
6. R. G. Haldeman, P. H. Emmett, Journ. Phys. Chem., 59, 1039, 1955.
7. L. Pauling, Journ. Amer. Chem. Soc., 62, 2643, 1940.
8. М. В. Поляков, Журн. физ. химии, 2, 799, 1931.
9. М. В. Поляков, П. М. Стадник, М. В. Парицкий, И. М. Малкин, Ф. С. Духина, Журн. физ. химии, 4, 454, 1933.
10. М. В. Поляков, Л. П. Кулешина, И. Е. Неймарк, Журн. физ. химии, 10, 100, 1937.

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ТЕКУЧЕСТИ СТРУКТУРИРУЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ

В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Г. Л. Слонимский и Е. В. Резцова

Было замечено [1], что ряд полимеров ни при каких условиях не обнаруживает текучести при воздействии малых сил, хотя те же самые полимеры несомненно обладают текучестью при действии достаточно больших сил.

Исследование прогретого при 160° поливинилхлорида показало, что образующаяся при этом пространственная структура возникает за счет химического связывания цепных молекул. Тем не менее оказалось, что при вальцевании поливинилхлорида при той же температуре пространственная структура не образуется даже после длительного вальцевания, и полимер сохраняет растворимость. Поскольку молекулярный вес полимера падает при этом до определенного предела, определяемого температурным и механическим режимом вальцевания, то очевидно, что в процессе вальцевания одновременно протекают два процесса — деструкция и структурирование. Наличие этих двух процессов при действии на полимер больших сил приводит к возникновению текучести даже в случае пространственно-структурированного полимера.

Аналогичные явления текучести были наблюдены также для каучуков и резин. Термически структурированный бутадиеновый каучук, потерявший способность к течению под действием малых сил, имевший прочность около 12 *кг/см*^{2} и разрывное относительное удлинение около 1000%, через 45 мин. вальцевания на холодных вальцах превратился в текучее и растворимое тело, обладавшее характеристиками пластичности, совпадающими с характеристиками исходного каучука, вальцованного на холодных вальцах 60 мин. После смешения с сажей и другими ингредиентами резиновой смеси оба развальцованных образца были завулканизованы. Получившиеся резины оказались близкими по прочностным характеристикам, хотя резина, полученная из предварительно термоструктурированного каучука, оказалась несколько более жесткой.

Вальцевание на холодных вальцах хорошей ненаполненной резины из натурального каучука привело через 4 часа вальцевания к образованию тела, обладавшего свойствами сырой резиновой смеси. После вулканизации этой «смеси» получилась резина, обладавшая свойствами резины из ненаполненного бутадиенового каучука.

Сопоставляя все эти данные, можно сделать вывод, что текучесть каучуков и сырых резиновых смесей при действии больших сил (при переработке на вальцах, каландрах, шприц-машинах и т. п.) тесно связана с одновременно протекающими процессами разрыва и рекомбинации цепных молекул полимера.

Таким образом, помимо описанного в литературе механизма текучести, состоящего в перемещении цепных молекул относительно друг друга, существует другой тип текучести полимеров, механизм которого состоит в развивающейся под действием больших сил химической перестройке структуры полимера. Такое «химическое течение» определяет во многих случаях рабочие свойства полимеров при их переработке на производственных машинах, но не проявляется при лабораторном исследовании текучести вследствие малости сил, развивающихся в полимере при его испытании на применяемых в лаборатории приборах. Этим объясняется известное из практики расхождение между технологическими и лабораторными оценками рабочих свойств поливинилхлорида, каучуков, сырых резиновых смесей и других полимерных систем.

Изложенное выше указывает на чрезвычайно существенное значение исследования химических процессов, возникающих в полимерах при их переработке и обусловленных образованием значительного количества свободных радикалов, обладающих, как известно, высокой химической реакционноспособностью. Отсюда вытекает возможность влияния на рабочие свойства перерабатываемых полимеров путем добавления небольших количеств веществ, регулирующих подобного рода химические процессы.

Кроме того, очевидна необходимость принципиально нового подхода к лабораторным исследованиям и оценкам рабочих свойств полимеров.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова и
Институт шинной промышленности
Москва

Поступила
7. III. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин и Т. И. Соголова, ДАН, 108, 662, 1956.

ОПЫТНОЕ ПОДТВЕРЖДЕНИЕ НАЛИЧИЯ ОКСОНИЕВОЙ ФОРМЫ ОКИСИ ЭТИЛЕНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

П. В. Зимаков

В недавно опубликованной статье [1] было указано, что в молекуле окиси этилена вследствие существенного искажения валентных углов атомы переходят в новые валентные состояния: углеродные атомы, — в так называемое триплетное, а кислород сильно увеличивает присущее ему сродство к протону и очень легко переходит в «оксониевое» состояние [2].

Однако представлялось интересным прямым опытом обнаружить наличие в водных растворах оксониевой формы окиси этилена, образуемой по схеме:

$$\begin{array}{l}H_2C\\ \;|\\ H_2C\end{array}\!\!>O + HOH \rightleftarrows \begin{array}{l}H_2C\\ \;|\\ H_2C\end{array}\!\!>O^{+}\!-\!H + OH^{-}$$

Для достижения поставленной цели, мы воспользовались методом «выдувания» окиси этилена из ее слабых водных растворов *.

Опыты проводились в стеклянных пробирках, каждая с 8—10 *мл* раствора. Растворы готовились перед самым опытом путем разбивания (встряхиванием) стеклянной ампулы с навеской окиси этилена, брошенной на дно пробирки с водой. Окись этилена в ампулах отвешивалась так, чтобы крепость образующихся растворов находилась в пределах 1,5—1,6%. В пробирку вставлялась пробка с пропущенными через нее двумя стеклянными трубками, из которых одна доходила почти до дна пробирки.

Опыт начинался продуванием через раствор окиси этилена воздуха с постоянной скоростью ~10 *л/час*. Воздух выходил из пробирки по второй трубке и контролировался на содержание в нем паров окиси этилена путем пропускания его через вторую контрольную пробирку с раствором уротропина и фенолфталеина [3]. Опыты проводились при комнатных температурах между 20 и 15° С.

Сначала было установлено, что после продувания воздуха в течение 15 мин. через раствор окиси этилена в чистой воде раствор больше не содержит паров окиси этилена. Было проведено количественное определение содержания окиси этилена в таких «продутых» растворах. Определения проводились титрованием контрольной пробы децинормального раствора HCl в насыщенном водном растворе NaCl (или $CaCl_2$) и сравнения с таким же титрованием другой пробы того же раствора, предварительно стоявшего около часа в смеси с навеской анализируемого раствора окиси этилена [4]. Метод очень чувствителен и специфичен, так как в условиях определения только окись этилена, образуя этиленхлоргидрин, «нейтрализует» строго эквивалентное количество HCl в растворе, из чего и рассчитывается ее содержание. Было установлено, что из чистых водных растворов окись этилена выдувается полностью за 15 мин.

Следующая серия опытов проводилась с растворами окиси этилена тех же концентраций (1,5—1,6%), в 3%-ной водной серной кислоте. Как известно, в этих условиях окись этилена гидратируется в этиленгликоль при каталитическом участии водородных ионов кислоты [5].

В наших опытах было установлено, что такая гидратация идет сравнительно медленно и что только более чем через час после растворения навески окиси этилена в подкисленной воде вся окись превращается в этиленгликоль. Через 5—10 мин. после приготовления раствора, мы находили в нем, вышеуказанным методом [4], концентрации окиси этилена от 0,75 до 1,0%, т. е. от 50 до 65% первоначального количества. Определялось также и содержание этиленгликоля, количества которого хорошо балансировались с находимой в растворах свободной окисью этилена.

Наиболее интересный результат был получен при выдувании окиси этилена из ее растворов в подкисленной воде: через 10—15 мин. продуваемый воздух переставал содержать пары окиси этилена, не окрашивал раствор уротропина в контрольной пробирке (как и в опытах с чистой водой); если после этого нейтрализовать кислый раствор и количественно определить в нем окись этилена, то всегда она обнаруживалась в количествах 0,25—0,29%, т. е. свыше 15% первоначального количества. Для контроля

* Экспериментальная часть работы проведена В. А. Соколовой.

приготовлялись 0,13—0,15%-ные растворы окиси этилена в чистой воде; при продувании воздуха даже через такие разбавленные растворы из них хорошо выдувалась окись этилена: окраска уротропина отчетливо наблюдалась через 40—50 сек.

Описанные опыты показывают, что упругость пара окиси этилена над подкисленными водными ее растворами резко снижается и делается незначительной при содержании окиси этилена ~0,25%; сольватация окиси этилена в кислых средах резко возрастает. По нашему мнению, механизм сольватации, стимулируемой повышенной концентрацией водородных ионов, заключается в увеличении оксониевой формы окиси этилена в подкисленных водных растворах:

$$\begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix}\!\!>\!O + H^+(HOH) \rightleftarrows \begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix}\!\!>\!O^+\text{—}H + HOH$$

Таким образом вышеописанные опыты дают искомое подтверждение того факта, что в водных (или других протоноотдающих) средах окись этилена в большей или меньшей части переходит в оксониевую форму, что и определяет своеобразие ее поведения в подобных средах.

Поступила
8. III. 1956 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. В. Зимаков. Журн. физ. химии, 29, 496, 1955.
2. A. Baeyer, V. Villiger, Ber., 34, 2679, 1901.
3. П. В. Зимаков, Окись этилена, Госхимиздат, 1946, стр. 88.
4. П. В. Зимаков, В. А. Соколова, Заводская лаборатория, № 12, 1934, 1951.
5. J. H. Bronsted, M. Kilpatrick, Journ. Amer. Chem. Soc., 51, 428, 1929.

ДЕЙСТВИЕ γ-ИЗЛУЧЕНИЯ Co^{60} НА КОНЦЕНТРИРОВАННЫЕ ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ ХЛОРИСТОГО КАЛИЯ

А. М. Кабакчи

Согласно общепринятой в настоящее время гипотезе, первичным процессом, происходящим в водных растворах под действием излучений, является радиолиз воды. В результате этого процесса образуются свободные радикалы OH и атомы H. Наблюдаемые в облученном растворе химические изменения обусловлены взаимодействием продуктов радиолиза воды друг с другом и с растворенным веществом.

Такое объяснение можно считать правильным лишь в отношении разбавленных растворов, в которых электронная доля растворенного вещества ничтожно мала. С увеличением числа электронов, принадлежащих молекулам или ионам растворенного вещества, должна увеличиваться вероятность их непосредственного взаимодействия с ионизирующей частицей или квантом излучения. Поэтому в достаточно концентрированных растворах наряду с «косвенным» действием следует считаться с возможностью «прямого» действия излучения на растворенное вещество.

Подтверждением этому служат некоторые экспериментальные данные, опубликованные в последнее время. Так, Сворским [1] было обнаружено, что при действии γ-излучения Co^{60} на подкисленные водные растворы хлористого калия выход перекиси водорода в 1 *M* растворе резко уменьшается по сравнению с 0,1 *M* и более разбавленными растворами.

По мнению Сворского, это объясняется тем, что в 1 *M* растворе электронная доля растворенного вещества достаточно велика, и здесь весьма вероятно образование заметных количеств атомарного хлора в результате прямого действия излучения. Хлор, взаимодействуя с перекисью водорода, снижает ее наблюдаемый выход.

Исследования, проведенные тем же автором [2], показывают, что в растворах, содержащих сернокислую соль четырехвалентного церия, нитрат-ион и такой акцептор OH радикалов, как одновалентный таллий, выход восстановления церия заметно увеличивается с ростом концентрации нитрат-иона. Предполагая, что все атомы H расходуются в реакции с четырехвалентным церием, автор делает вывод о возможности дополнительного его восстановления азотистой кислотой, образующейся в результате прямого действия излучения на нитрат-ион.

В работе Хоханаделя, Гормли и Сворского [3] было установлено, что выход сернистого газа при облучении концентрированных (60% и более) растворов серной кислоты тем выше, чем больше электронная доля H_2SO_4 в растворе.

Для того, чтобы более подробно выяснить роль прямого действия излучения на растворенное вещество, были поставлены опыты с щелочными растворами хлористого калия, насыщенными воздухом, кислородом или азотом. Концентрация соли менялась в пределах от 0,1 до 4,0 *M*.

Известно, что хлор в щелочной среде является одним из наиболее сильных окислителей. Поэтому его возникновение в щелочных растворах хлористого калия в результате взаимодействия с продуктами радиолиза воды, даже с такими реакционноспособными частицами-окислителями, как OH и H_2O^+, является маловероятным. Действительно, согласно расчетным данным [4], реакция между хлор-ионом и свободным радикалом OH в щелочной среде является эндотермической. По наблюдениям Сворского [1] реакция $H_2O^+ + Cl^- \rightarrow H_2O + Cl$ не может иметь существенного значения. Таким образом уже самый факт возникновения свободного хлора в щелочных растворах хлористого калия под действием излучения может служить в качестве одного из доказательств того, что химические изменения растворенного вещества могут быть обусловлены не только действием продуктов радиолиза воды, но и другими процессами.

При проведении опытов особое внимание обращалось на чистоту реактивов. Применявшаяся для приготовления растворов вода подвергалась трехкратной перегонке. Химически чистый хлористый калий хлорировался для удаления примесей брома и иода, трижды перекристаллизовывался и прокаливался при 650—700°. Все опыты проводились при pH растворов 11 + 0,15. Для создания необходимой щелочности добавлялся раствор едкого кали. Азот и кислород, которыми насыщались растворы перед облучением, получались и очищались по методикам, принятым в спектральном анализе [5].

В качестве источника излучения был применен Co^{60} с активностью 3,3 Cu. Количество поглощенной энергии излучения определялось химическим методом. Мощность дозы была равна $2{,}7 \cdot 10^{16}$ eV/*мл* в мин. При расчетах принималось, что поглощение γ-излучения Co^{60} обусловлено только комптоновским эффектом, и полная поглощенная энергия пропорциональна общему числу электронов в пробе.

Для определения концентрации свободного хлора была применена методика, основанная на обесцвечивании метилоранжа. Чувствительность метилоранжа характеризуется тем, что $1{,}5 \cdot 10^{-7}$ *г* свободного хлора в 1 *мл* раствора вызывает заметное обесцвечивание. Хлор-ион при концентрациях до 4,0 *г-экв/л* и перекись водорода при концентрациях до 1% не мешают анализу.

В результате проведенных опытов было установлено, что в 1—4 *M* растворах, насыщенных кислородом или воздухом, после облучения дозой в $2{,}0 \cdot 10^{17}$ eV/*мл* активный хлор образовывался в таких количествах, которые можно было надежно определять при помощи указанной выше аналитической методики.

В пределах от $2{,}0 \cdot 10^{17}$ до $1{,}0 \cdot 10^{18}$ eV/*мл* количество выделившегося хлора находилось в линейной зависимости от величины дозы. При больших дозах, когда время облучения на данном источнике превышало 40 мин., линейная зависимость не сохранялась, и выход хлора на единицу поглощенной энергии уменьшался. Было установлено, что это обусловлено протекающим без воздействия излучений процессом уменьшения содержания активности хлора.

В 0,1 *M* раствора при дозах до $1{,}0 \cdot 10^{18}$ eV/*мл* не удалось обнаружить заметных количеств свободного хлора, а в 0,5 *M* растворе его получились такие количества, которые незначительно превышали предел чувствительности примененной аналитической методики.

На рисунке приведен построенный на основании экспериментальных данных график зависимости величины наблюдаемого выхода хлора от электронной доли хлор-иона в растворах, насыщенных кислородом, воздухом и азотом.

Зависимость величины наблюдаемого радиационного выхода хлора от электронной доли хлор-иона в растворах хлористого калия, насыщенных: *1* — кислородом, *2*—воздухом, *3*—азотом

Из рисунка видно, что наблюдаемый выход хлора в первом приближении пропорционален концентрации или электронной доле хлор-иона в растворе Учитывая условия, при которых проводились опыты, можно предположить, что атомарный хлор в концентрированных щелочных растворах хлористого калия образуется, главным образом, в результате прямого действия излучения на хлор-ион.

Как видно из рисунка, наблюдаемый выход хлора сильно зависит от того, каким газом насыщен раствор. Можно предположить, что при наличии кислорода в растворе имеет место конкуренция между ним и свободным хлором в отношении атомов водорода, образующихся при радиолизе воды

$$H + O_2 \rightarrow HO_2,$$
$$H + Cl \rightarrow H^+ + Cl^-.$$

В результате этого наблюдаемый выход хлора при наличии кислорода в растворе увеличивается. В растворах, насыщенных азотом, где хлор ничем не «защищен», его выход резко падает.

Рассмотрение условий, при которых проводились опыты, показывает, что истинный радиационный выход хлора должен быть значительно выше наблюдаемого. По принятой методике концентрация хлора определялась после окончания облучения. К этому времени весь свободный хлор прореагирует со щелочью с образованием хлор- и гипохлорит-ионов. При этом половина образовавшегося хлора превратится в исходный хлористый калий. Если даже не учитывать уменьшение содержания хлора в результате его взаимодействия с продуктами радиолиза воды, то и в этом случае радиационный выход, например в 4 *M* растворе, будет равен около 7 атомов хлора на 100 eV поглощенной энергии излучения. Это показывает, что процессы, связанные с прямым действием излучения на растворенное вещество, могут играть существенную роль в растворах, подвергнутых действию ионизирующих излучений

Автор считает своим долгом выразить признательность Н. А. Бах за ценные советы при проведении настоящей работы.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступило
9. III. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. T. J. Sworski, Radiation Research, 2, 26, 1955.
2. T. J. Sworski, Journ. Amer. Chem. Soc., 77, 4689, 1955.
3. C. J. Hochanadel, J. A. Ghormley, T. J. Sworski, Journ. Amer. Chem. Soc., 77, 3215, 1955.
4. Аллен, Хоханадель, Гормли, Девис, Сборник «Радиационная химия», ИИЛ, М., 1953.
5. О. П. Бочкова, Е. Я. Шрейдер, Спектральный анализ газовых смесей, Гостехтеоретиздат, М., 1955.

БИБЛИОГРАФИЯ

С. И. Афонский. **Физическая и коллоидная химия,** Москва, Изд. Советская наука, 1954 г. Цена 6 р. 25 к., тираж 12 000, отв. редактор Е. И. Соловьев.

Задача рецензируемой книги заключается в изложении глав физической и коллоидной химии, необходимых для студентов ветеринарных вузов. Нельзя не согласиться с автором, что правильная трактовка процессов, происходящих в организме, требует от современного врача и животновода основательного изучения этих наук.

Число учебников по физической (и в особенности по коллоидной) химии, выпускаемых у нас за последнее время, не так уж велико, и читатель с большим интересом встречает появление каждой новой книги.

Книга С. И. Афонского обладает некоторыми положительными качествами. Она отличается краткостью изложения и, несмотря на малый объем, в ней достаточно много внимания уделяется работам отечественных ученых.

Однако при ближайшем ознакомлении с рецензируемым учебником выясняется, что многие разделы книги не только не разъясняют отдельных научных положений, но и могут ввести в заблуждение неподготовленного читателя.

Главы физической химии, в которых излагается учение о растворах, несомненно, являются наиболее важными в курсе для ветеринарных врачей и зоотехников, но как-раз в этих разделах учебника имеются весьма серьезные погрешности.

В первую очередь это относится к разделу, где автор пытается объяснить сущность процесса растворения и где (на стр. 64) он пишет, что «вода обладает способностью разрушать силы межмолекулярного сцепления в твердом теле, в результате чего молекулы вещества отрываются и переходят в раствор». Автор указывает здесь, что «растворение многих веществ в жидкостях, имеющих более высокую ДП (диэлектрическую постоянную), будет происходить быстрее и полнее, чем в жидкостях с низкой ДП»; не ограничиваясь этим, он даже приводит примеры, якобы подтверждающие такой «закон». Так он пишет. «В воде, имеющей ДП, равную 80, растворение будет происходить в 15 раз быстрее, чем в эфире, у которого ДП равна 4,5. ДП крови равна 85,0, и, следовательно, в этой жидкости процесс растворения будет идти еще быстрее». Поразительней всего то, что С. И. Афонский считает растворимость у всех солей одинаковой и зависящей только от диэлектрической постоянной растворителя и даже приводит график (на стр. 64), по которому можно количественно определить растворимость в процентах для любой соли в жидкости с данной величиной диэлектрической постоянной.

Однако общеизвестно, что дело обстоит далеко не так просто и следует порекомендовать автору учебника самому убедиться, насколько он далек от истины...

Говоря о растворах средних солей, С. И. Афонский ошибочно рассматривает процесс диссоциации их по ступеням. На стр. 86 он, вопреки данным таблицы, приводимой на следующей странице, уверяет, что фосфорная кислота слабая, а муравьиная — сильная. Здесь же мы находим, что pH водных растворов может лежать только в пределах от 0 до 14 и что «Произведение ионов $H^{\cdot}$ и OH' всегда (выделено нами. — *И. П.*) остается величиной постоянной».

Автор крайне небрежен и в других разделах книги. Так, знакомя читателей с представлениями химической кинетики, он пишет, что «на соударение прореагируют только те молекулы, которые смогут преодолеть энергетический барьер, обладая повышенной энергией активации»... (стр. 108).

Рассказывая о принципе Ле-Шателье, он поясняет (стр. 117), что ... «Химическая система, находящаяся в равновесии, смещается (выделено нами. — *И. П.*) в том направлении, при котором происходит поглощение тепла». Много ошибок имеется и в главах, посвященных строению вещества и химической связи.

Более 30% объема книги отведено вопросам коллоидной химии. С таким распределением нельзя не согласиться, учитывая большое значение коллоидной химии для биохимии, медицины и других наук, с которыми знакомят учащихся ветеринарных вузов.

Однако и эта часть книги автору не удалась.

Трудно будет понять в изложении С. И. Афонского и то, что «коллоиды не самостоятельные вещества» и такой «критерий коллоидности», как «непроницаемость через фильтры».

Темным остается смысл многих рассуждений. Например, рассматривая общие свойства дисперсных систем, автор пытается утверждать, «что во всех этих системах физические и химические свойства изменяются в пространстве периодически».

Нельзя согласиться с такими определениями, что «частицы, имеющие диаметр 0,15 μ и более, являются суспензиями» (см. стр. 137).

На стр. 138 автор пишет, что «табл. 54 показывает сравнительные размеры атомов, молекул и других объектов, наблюдаемых в микроскоп».

Неверно, что зарядность белка в нейтральной среде минимальна (стр. 153). Неясно изложены вопросы, связанные с оптическими свойствами коллоидов, и многие другие.

Третья часть книги посвящена описанию практических лабораторных работ, причем основное внимание уделяется работам по коллоидной химии. Хотя автор уверяет, что «все работы тщательно проверены и выполняются безотказно», однако есть серьезные опасения, что многие работы просто не могут быть сделаны.

Например, вряд ли удастся измерить осмотическое давление так, как это описано в работе 2; работа 6 называется «Определение осмотического давления методом криоскопии» (!). Такой важный этап опыта, как установка термометра Бекмана, не описан. В работе 18 сказано, что «скорость омыления эфира можно определить при помощи метронома». В работе 65 «Экзотермический характер процесса образования студня» — при обычной температуре студень не образуется.

Книга написана тяжелым и малопонятным языком — часто встречаются такие фразы, как: «Есть коллоидные вещества, которые в силу своего химического строения, будучи растворены в воде, способны подвергаться электролитической диссоциации» (стр. 172). Много ошибок в терминологии. Выражения «химические вещества», «соли кислот» и т. п. никак не могут быть рекомендованы студентам.

На основании сказанного можно сделать вывод, что книга С. И. Афонского содержит ряд ошибок и нуждается в серьезных исправлениях.

И. Н. Путилова

ХРОНИКА

О НЕОПУБЛИКОВАННОЙ РАБОТЕ В. А. КИСТЯКОВСКОГО «ГИПОТЕЗА ПЛАНКА — АРРЕНИУСА»

В отечественной литературе по истории физической химии и по истории учения о растворах датой возникновения теории ионной гидратации обычно принято считать 1891 г., когда появилась известная докторская диссертация И. А. Каблукова [1], где отчетливо было сформулировано положение о гидратации ионов. Но имелись также указания, что идея гидратации ионов высказывалась еще и раньше. Так, В. А. Кистяковский писал в 1929 г.: «В нашей ненапечатанной кандидатской диссертации 1888 г., а затем в работе, сделанной в лаборатории В. Оствальда, мы стали на почву гидратов ионов» [2].

До последнего времени, однако, эти сведения не были подтверждены документально. Между тем вопрос этот, имеющий большой исторический и научный интерес, заслуживал более подробного изучения.

В Архиве Академии наук СССР нам удалось найти рукопись В. А. Кистяковского «Гипотеза Планка — Аррениуса» [3], которая была представлена им Н. А. Меншуткину в декабре 1888 г. и утверждена в качестве кандидатской диссертации 30 января 1889 г.

Эта работа оказалась исключительно интересной для уяснения вопроса о первых годах возникновения теории ионной гидратации и первых попытках примирить учение Менделеева о растворах с теорией электролитической диссоциации Аррениуса.

Автору названной работы — В. А. Кистяковскому [4—6] было в то время 23 года. Он родился в Киеве 12 октября 1865 г.; в 1883 г. окончил Вторую киевскую гимназию и поступил в Киевский университет, но в 1885 г. был временно уволен из университета за участие в студенческих волнениях. После этого он переехал в Петербург и в 1885 г. поступил на физико-математический факультет Петербургского университета, который окончил в 1889 г.

В Петербургском университете В. А. Кистяковский слушал лекции таких корифеев науки, как Д. И. Менделеев, А. М. Бутлеров, Н. А. Меншуткин, И. М. Сеченов, В. В. Докучаев. Особенно большое влияние на него оказали лекции Д. И. Менделеева.

80-е годы прошлого столетия были ознаменованы бурным развитием физической химии, что в немалой степени зависело от запросов развивающейся промышленности. Эта отрасль химии привлекала к себе внимание студентов и молодых ученых. В России одними из первых, кто заинтересовался новейшими проблемами физической химии и, главным образом, областью учения о растворах, были И. А. Каблуков — в Московском университете и В. А. Кистяковский — в Петербургском университете.

Будучи студентом Петербургского университета, В. А. Кистяковский был свидетелем появления и первых шагов развития теории электролитической диссоциации Аррениуса (1884—1887) и физической теории растворов Вант-Гоффа (1884—1887). Он находился среди ученых (Д. И. Менделеев, Д. П. Коновалов, А. М. Бутлеров, М. Д. Львов и другие), которые с первого момента появления теории электролитической диссоциации проявили к ней резко отрицательное отношение. С воззрениями русских ученых и особенно Д. И. Менделеева на природу растворов В. А. Кистяковский хорошо был знаком из лекций Менделеева и его превосходной книги «Исследования растворов по удельному весу», опубликованной в 1887 г. Более спокойно к новым теориям растворов Вант-Гоффа — Аррениуса относился Н. А. Меншуткин. Нам неизвестно, кому принадлежит инициатива выбора темы для кандидатской диссертации В. А. Кистяковского. Повидимому, желание Н. А. Меншуткина конкретно разобраться в новых теориях совпало с желаниями студента В. А. Кистяковского посвятить свои силы изучению новейших проблем физической химии.

В чем же заключается научное и историческое значение кандидатской диссертации В. А. Кистяковского? Чтобы ответить на этот вопрос, нужно рассмотреть содержание данной работы. Приведем оглавление диссертации Кистяковского.

Формулировка гипотезы:

Прямые доказательства гипотезы.
- Осмотическое давление
- Молекулярная электропроводность
- Молекулярное понижение температуры замерзания растворов
- Молекулярное понижение давления пара
- Исследования Аррениуса для определения температуры понижения замерзания

Косвенные доказательства гипотезы.
- Молекулярная электропроводность (по статье Оствальда)
- Законы изогидрии (работа Аррениуса)
- Константы скоростей реакций (по статье Оствальда)
- Влияние нейтральных солей на скорость реакции (по статье Аррениуса)
- Аддитивность свойств слабых растворов (по статье Аррениуса)

Возражения, сделанные гипотезе (статья Видемана).
Заметки по поводу гипотезы.

Таким образом диссертацию Кистяковского можно разбить на три части:

1. Изложение теории электролитической диссоциации Аррениуса и ее развитие в работах самого Аррениуса, Оствальда, Вант-Гоффа.
2. Критика теории электролитической диссоциации.
3. Изложение основных принципов теории гидратации ионов.

В первой части В. А. Кистяковский весьма подробно изложил, на основе изучения первоисточников, теорию осмотического давления Вант-Гоффа и отступление теории от простого закона $PV=RT$ для электролитов [7]. Он показал, как теория электролитической диссоциации объяснила природу и причину появления эмпирического коэффициента i в формуле $PV=iRT$ для электролитов. Кистяковский привел результаты определений молекулярной электропроводности и данные для i, вычисленные по формуле

$$i = 1 + (n-1)\alpha, \tag{1}$$

а также данные, полученные при изучении молекулярного понижения температуры замерзания и давления пара растворов. Он рассмотрел исследования Аррениуса [8—9], посвященные определению понижения температуры замерзания растворов, и числовые данные для i, вычисленные по формуле.

$$i = \frac{t}{18{,}5}. \tag{2}$$

Указав на совпадение величин $i_{\text{электр}}$ и $i_{\text{осмот}}$, что являлось серьезным подтверждением теории электролитической диссоциации, В. А. Кистяковский обратил внимание и на отступления для значений i, найденных по формулам (1) и (2) в случае не слишком разбавленных растворов.

Далее В. А. Кистяковский рассмотрел работы, которые, по его мнению, являлись косвенным доказательством гипотезы Аррениуса. К этим работам он относил работу Оствальда [10], в которой был выведен закон разбавления

$$\frac{\alpha}{(1-\alpha)\,v} = \text{const};$$

работы Аррениуса [11—12], где был сформулирован закон изогидрии; работу Оствальда [13], посвященную изучению констант скоростей химических реакций; работу Аррениуса [14] по изучению влияния нейтральных солей на скорость реакции, и, наконец, основные выводы работы Аррениуса, посвященной изучению аддитивности свойств разбавленных растворов.

Здесь не имеет смысла говорить подробно об этих, ставших широко известными работах, но следует отметить, что в 1888—1889 гг. подробное изложение этих работ в сочинении молодого русского ученого, находившегося среди противников теории электролитической диссоциации, имело важное значение. Можно с полной уверенностью сказать, что это было первое в России развернутое изложение и серьезное рассмотрение работ по теории электролитической диссоциации и физической теории Вант-Гоффа, относящихся к 1887—1888 гг.

Изложив содержание этих теорий, В. А. Кистяковский пришел к выводам, что

«1) Гипотеза Аррениуса и Планка объясняет не только общность коэффициента i, найденного различными методами; она также применяется для объяснения законов изменения одного из физических свойств, как то: электропроводности с изменением концентрации.

2) Она объясняет и математически выводит законы изогидрии.

3) В связи с ними на ее основании возможно вычисление влияния нейтральных солей на скорость реакции.

4) Дает объяснение численной близости констант скоростей некоторых химических реакций к данным электропроводности.

5) Наконец пытается дать объяснение существованию аддитивных свойств у слабых растворов» ([3], стр. 29—30).

Во второй части своей работы В. А. Кистяковский остановился на тех возражениях, которые были выдвинуты против теории Аррениуса. При этом он отметил, что «гипотеза Планка и Аррениуса в сущности до сих пор не подвергалась никакой серь-

езной критике, хотя против нее и выступил Видеман, но сделанные им возражения были с легкостью опровергнуты Оствальдом» ([3], стр. 62).

Видеман [15] утверждал, что уклонения от нормального понижения температуры замерзания солей в воде имеют своим источником то обстоятельство, что кроме молекул соли в воде находятся еще до замерзания ее твердые частицы льда, которые и увеличивают нормальное понижение температуры замерзания. Он утверждал также, что аддитивность свойств растворов не есть доказательство теории электролитической диссоциации. Наконец, он показал, что явления электропроводности, примененные для доказательства теории электролитической диссоциации, слишком сложны и многообразны для обобщения.

В. А. Кистяковский привел возражения Видеману, сделанные Оствальдом [16]. Эти возражения сводились к тому, что гипотеза о влиянии твердых частиц воды на понижение температуры замерзания раствора нуждается во множестве дополнительных гипотез, чтобы объяснить, почему для некоторых веществ понижение температуры замерзания является нормальной. Трудно было объяснить также, почему она различна для эквивалентных количества $NaCl$, $CaCl_2$, $CuSO_4$, между тем как влияние одних и тех же твердых частиц воды должно сказываться одинаково. Относительно аддитивных свойств разбавленных растворов Оствальд отметил, что хотя они не подтверждают гипотезы Аррениуса, но сами по себе ей не противоречат. Наконец, казавшаяся сложность явлений электропроводности новой гипотезой упрощена. Возражения, сделанные против Видемана Планком [17] и Аррениусом, по существу нового ничего не прибавили к возражениям Оствальда.

Далее В. А. Кистяковский изложил свои собственные возражения против теории электролитической диссоциации. Он отметил, что в области разбавленных растворов при помощи теории электролитической диссоциации найдены закономерности, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными. Но если применить эту гипотезу к концентрированным растворам, то полученные результаты не согласуются с этой теорией. В. А. Кистяковский обратил внимание на несовпадение $i_{электр}$ и $i_{осмот}$ в этих случаях. Он отмечал, что объяснить эти отступления теми гипотезами, которые высказал Аррениус, т. е. притяжением воды и образованием комплексов, по его мнению, невозможно потому, что, согласно гипотезе Аррениуса, оба эти явления должны были бы влиять на число диссоциированных частиц, что повело бы к одинаковому изменению в выражениях (1) и (2). Говорить же о каком-то специфическом притяжении воды, которое уменьшается с увеличением ее количества, по мнению В. А. Кистяковского, не представлялось возможным. Таким образом для более концентрированных растворов гипотеза Аррениуса оказалась мало применимой.

Итак, по мнению В. А. Кистяковского, первый недостаток гипотезы Аррениуса заключается в том, что, объясняя удовлетворительно наиболее простые закономерности, найденные в области сильно разбавленных растворов, она не объясняет более сложных явлений, наблюдаемых при изучении концентрированных растворов сильных электролитов.

«Но не это,— писал В. А. Кистяковский,— главным образом делает шатким это прекрасное нагромождение фактов на одну и ту же опору» ([3], стр. 65).

Уже в самом начале В. А. Кистяковский, рассматривая на основе работ Аррениуса и Оствальда ионы как особый вид материи, специфические свойства которой определяются большим электрическим зарядом, задает справедливый и характерный для русских химиков вопрос, откуда берется энергия для диссоциации электролита. В. А. Кистяковский отмечал, что физические и химические процессы связаны с атомно-молекулярными превращениями, которые должны проявляться в виде какой-либо энергии.

Рассматривая процесс диссоциации с точки зрения теории Аррениуса, В. А. Кистяковский считает, что этот процесс является «неправдоподобным, и несогласным с принципом сохранения энергии». Его удивляет, почему электрическая энергия не переходит в другие виды энергии. Он справедливо отмечал, что причины возникновения электрического заряда на ионе остаются неясными, если принять гипотезу Аррениуса в том виде, как она была сформулирована автором *.

Первое положение, которое В. А. Кистяковский старался доказать, было то, что теплота, которая должна быть поглощена при расщеплении молекул на ионы, нигде не проявляет себя.

---

* Положение о том, что заряженные ионы возникают самостоятельно из нейтральных молекул при простом акте растворения без затраты внешних сил, вызвало особенно сильные возражения со стороны многих химиков, в том числе и В. А. Кистяковского. В. А. Кистяковский особо отметил, что возникновение заряда на ионах должно быть сопряжено с затратой определенного количества энергии. Накопление зарядов в электронейтральной системе должно быть компенсировано затратой внешних сил. В теории электролитической диссоциации Аррениуса и в последующих теориях Штарка, Косселя, Льюиса вопрос о самой сущности сил химического сродства, о причинах возникновения и передачи заряда с одной системы на другую обходился молчанием. Поэтому нетрудно понять те сомнения, которые возникали у В. А. Кистяковского, при рассмотрении этого коренного вопроса химии.

Вторым положением было то, что электрические заряды ионов — понятие, не гармонирующее со многими из положений, установленных в науке.

Третье положение состояло в том, что диссоциация без поглощения энергии противоречит закону сохранения энергии.

Он задает вопрос: «Откуда берется огромная энергия, долженствующая способствовать разложению электролитов на ионы?». Если принять гипотезу Аррениуса так, как она была сформулирована ее основателем, то «ей неоткуда взяться, а следовательно, и разложения на ионы нет»*.

Он задает второй вопрос: «Почему же получаются такие странные совпадения для i? ...Почему они так гармонируют с гипотезой диссоциации на ионы» ([3], стр. 77).

Рассмотрению и объяснению данных вопросов и посвящена третья, наиболее интересная для нас часть работы В. А. Кистяковского. Уже отмечалось, что по теории электролитической диссоциации в том виде, как она была предложена Аррениусом (1884—1887), были совершенно неясны условия существования ионов электролита в растворе. Отрицание сколько-нибудь тесной взаимосвязи между ионами и частицами растворителя составляло наиболее слабую, уязвимую сторону теории Аррениуса и Вант-Гоффа. По мере расширения теории электролитической диссоциации становилось, однако, все более очевидным, что дальнейшее развитие этой теории не могло идти более или менее успешно без решения вопроса, связанного с уяснением причин появления заряженных ионов в растворе.

Правильное решение этой важной проблемы дали ученые, которые разделяли взгляды представителей химической теории растворов (К. Бертолле, Д. И. Менделеев). Одними из первых, кто показал возможность совместить в одно стройное целое столь противоположные с первого взгляда воззрения, как теория Аррениуса и теория Менделеева были В. А. Кистяковский и И. А. Каблуков.

По мнению В. А. Кистяковского, руководствуясь теорией Менделеева, можно найти тот путь, идя по которому, ученые смогут ответить на вопросы, не решенные теорией электролитической диссоциации. «На основании многих фактов, долголетней работой собранных,— писал В. А. Кистяковский,— проф. Менделеев пришел к заключению, что «растворы представляют жидкие диссоциационные системы, образованные частицами растворителя, растворенного тела и тех определенных, нестойких, но экзотермических соединений, которые между ними происходят, одного или нескольких, судя по природе составляющих начал».

«Если мы с этой точки зрения посмотрим на растворы, то становится очевидным, почему иногда свойства растворенного тела кажутся как бы свойствами его ионов. Дело в том, что если гидратация идет в направлении ионов, т. е. образуются новые частицы, формула которых может быть написана для NaCl $Na(H_2O)n Cl(H_2O)n$, и мы будем изучать факты, при которых эта гидратационная вода отнимается (понижение температуры замерзания, понижение давления пара раствора**), то понятно, что полученные числа будут пропорциональны не числу частиц, а числу ионов, так как H_2O отнимается не от частицы, а от иона » ([3], стр. 77—78).

«Когда я впервые познакомился с законами, открытыми Вант-Гоффом, законами, делающими приложимыми авогадровские обобщения и к слабым растворам,— писал В. А. Кистяковский,—мне тогда же показалось странным полное отсутствие влияния воды, в случае слабых растворов, на изменение свойств частицы... Единственное же известное нам влияние воды—это ее способность образовывать гидраты...» ([3], стр. 79).

Здесь ясно сказывалось большое влияние на В. А. Кистяковского работ Д. И. Менделеева и Н. А. Меншуткина, которые убедительно показали, что на среду — растворитель нельзя смотреть как на индифферентный компонент раствора.

В. А. Кистяковский отмечал, что гидратация растворенного вещества бывает весьма разнообразна. Различают конституционную воду, гидратную воду, легко выделяющуюся и весьма трудно выделяющуюся. Одна из форм таких соединений, по мнению В. А. Кистяковского, и есть гидратация в направлении ионов.

Согласно В. А. Кистяковскому «неэлектролиты образуют в воде соединения формы $C_2H_5OH + nH_2O$.

Все электролиты образуют соединения формы

$$A(H_2O)_n \text{ и } B(H_2O)_n \quad AB + (H_2O)_n$$

С увеличением воды соединения $n(AB) + H_2O$ переходят в соединения $A(H_2O)n + B(H_2O)n$, и таким образом при максимальном разбавлении существуют только последние, для них-то электропроводность равняется определенной величине. Электропроводность частиц $AB + (H_2O)n$ значительно меньше... Величина электропроводности и обусловливается равновесием этих двух систем» ([3], стр. 80). Величина i, по мнению В. А. Кистяковского, обусловливается двумя

* Такое заключение мало гармонировало с тем содержательным и убедительным материалом, который привел сам В. А. Кистяковский для доказательства правомерности теории электролитической диссоциации.

** Или присоединяется H_2O, как для осмотического давления.

гидратными состояниями электролита в растворе $A(H_2O)n$ $B(H_2O)n$ и $AB + (H_2O)n$. При максимальном разбавлении существуют только $A(H_2O)n$ и $B(H_2O)n$. Отклонения $i_{электр}$ от $i_{осмот}$ зависят от относительного количества n $(AB)H_2O$, т. е. гидрата (в смысле теории Менделеева), не диссоциированного на гидратированные ионы.

«Полное совпадение i для μ_∞ и для $i = t/18.5$ при очень большом разбавлении,— писал В. А. Кистяковский,— становится понятным, так как отсутствуют частицы $n(AB)H_2O$... $i = 1 + (\nu - 1)\alpha$ совпадает с $i = t/18,5$ для μ_∞ потому, что i будет как в первом, так и во втором случае пропорционально числу ионов» ([3], стр. 82).

Таким образом через год после появления теории электролитической диссоциации Аррениуса в Петербургском университете — в центре оппозиции этой теории, когда химики разделились на два враждующих, казалось, непримиримых лагеря,—молодой русский ученый В.А. Кистяковский выступил за объединение гидратной теории Менделеева с теорией электролитической диссоциации Аррениуса, выступил с идеей о гидратации ионов, которая в дальнейшем получила плодотворное развитие в работах, особенно, И. А. Каблукова, Фитцпатрика [18] Чиамичиана [19], А. А. Яковкина [20], Вернера [21], Ганча, Кольрауша [22], Джонса [23, 24], и его учеников и многих других*.

В 1889 г. В. А. Кистяковский поехал за границу, в Лейпциг, где помещалась лаборатория проф. В. Оствальда. Интересно здесь привести выдержку из письма М. Д. Львова к И. А. Каблукову от 21 апреля 1889 г., характеризующую В. А. Кистяковского как талантливого молодого ученого и отношение русских ученых к теории ионов. М. Д. Львов писал И. А. Каблукову: «В Лейпциге у Оствальда Вы наверное встретитесь с одним из наших практикантов, только что уехавшим учиться физико-химической премудрости к сему ловцу ионов. Фамилия его — Кистяковский; он сын покойного уважаемого профессора-криминалиста. Юноша сей — чрезвычайно симпатичный, весьма талантливый и много обещающий. В настоящее время он работает по моей теме... Я его так полюбил, что мне жаль до крайности с ним расставаться. Пожалуйста, познакомьтесь с ним, я уверен, что Вы не будете раскаиваться. Несмотря на то, что он всего с небольшим год, а то и меньше, начал серьезно заниматься, у него Вы найдете уже немало хорошо уложившегося материала и постоянное стремление к самостоятельным спекуляциям, иногда очень оригинальным и остроумным. Говоря откровенно, мне будет жаль, если он застрянет на ионах... У него ум скорее к «качеству», чем к «количеству» склонный, а ведь, право, нет пока данных отдавать предпочтение последнему перед первым» [29].

Сохранились интересные воспоминания В. А. Кистяковского (1937) о встречах и спорах с Аррениусом и Оствальдом по вопросу об условиях существования ионов электролита в растворах.

«Я встретил Сванте Аррениуса,— писал Кистяковский,— в 1889 г. в лаборатории проф. Вильгельма Оствальда, куда приехал научно работать после окончания Петербургского университета с затаенной мыслью примирить теорию гидратов Менделеева с теорией электролитической диссоциации Сванте Аррениуса. Я не был противником теории электролитической диссоциации, однако неоднократно спорил как с самим Аррениусом, так и с Оствальдом о некоторых положениях этой теории. Помню, это было летом 1889 г., после разговора о свободных ионах (негидратированных), с Св. Аррениусом, я сказал, что трудно понять существование в воде свободных ионов (негидратированных), присутствующий при споре Оствальд сатирически заметил: «Согласитесь, если это трудно понять, то как это было трудно открыть». Вскоре я целиком был увлечен новой теорией Св. Аррениуса; в своей статье в 1890 г. в Zeitschrift für physikalische Chemie в конце я упоминаю о взаимодействии ионов с водой и даже даю чертеж, напоминающий современную теорию ионных оболочек. Сейчас меня радует мысль о том, что я стоял на правильном пути, так как сейчас можно сказать имеется всеобщее признание не свободных ионов, а именно гидратов ионов, вместе с тем меня печалит мысль, что, будучи личным другом Сванте Аррениуса, я не сумел доказать ему основную правильность гидратной теории Менделеева»**.

После возвращения из заграничной командировки В. А. Кистяковский, сильно увлеченный новыми теориями растворов—осмотической теорией Вант-Гоффа и теорией электролитической диссоциации Аррениуса — стал одним из убежденных и активных сторонников этих теорий. Вместе с И. А. Каблуковым он развивал, отстаивал и пропагандировал основные положения этих теорий. Ярким примером этому может служить его речь «Разбор возражений на теорию электролитической диссоциации» (1901 г.), которую он закончил знаменательными словами: «химизм и электролитическая дис-

* Новый этап развития теории ионной гидратации связан с работами Р. Лоренца, Борна и особенно Фаянса, показавшими, что процесс гидратации связан с электростатическим притяжением между ионами и диполями воды.

В настоящее время одним из важных направлений изучения природы растворов являются исследования, связанные с определением величин изменения свободной энергии, энтальпии и теплот гидратации отдельных ионов [25—28]. В этой области получен большой фактический материал и некоторые интересные закономерности, позволяющие постепенно заменять качественные представления количественными.

** Эти интересные воспоминания В. А. Кистяковского любезно предоставил мне проф. Н. А. Фигуровский, за что я ему приношу благодарность.

социация также связаны, и ясно, что качественно можно объяснить свойства растворов также и химизмом. Но для нас важна количественная сторона дела! И как ни дороги нам наши традиции, мы должны стать в ряды сторонников теории электролитической диссоциации, надеясь, конечно, что в будущем удастся замкнуть этот круг зависимостей, найдя непосредственную связь химизма и электролитической диссоциации» [30].

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Каблуков, Современные теории растворов (Вант-Гоффа и Аррениуса) в связи с учениями о химическом равновесии, М., 1891, стр. 84—86.
2. В. А. Кистяковский, Теория электролитической диссоциации Аррениуса и эволюция современной химии, Труды Комиссии по истории знаний. Изд-во АН СССР, Л., 1929, стр. 13.
3. Архив Академии наук СССР, Фонд 610, опись 5, № 1.
4. П. Д. Данков, Журн. физ. химии, 19, 487, 1945.
5. Н. А. Изгарышев, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 127, 1945.
6. Владимир Александрович Кистяковский, Изд-во АН СССР, М.—Л. 1948.
7. H. I. Vant-Hoff, Zs. phys. Chem., 1, 500, 1887.
8. S. Arrhenius, Zs. phys. Chem., 1, 631, 1887.
9. S. Arrhenius, Zs. phys. Chem., 2, 491, 1888.
10. W. Ostwald, Zs. phys. Chem., 2, 270, 1888.
11. S. Arrhenius, Wied. Ann., 30, 51, 1887.
12. S. Arrhenius, Zs. phys. Chem., 2, 284, 1888.
13. W. Ostwald, Zs. phys. Chem. 2, 36, 1888.
14. S. Arrhenius, Zs. phys. Chem., 2, 290, 1888.
15. G. Wiedemann, Zs. phys. Chem., 2, 240, 1888.
16. W. Ostwald, Zs. phys. Chem., 2, 270, 1888.
17. Planck, Zs. phys. Chem., 1, 580, 1887; 2, 343, 1888.
18. M. Fitzpatrick, Phil. Mag., 24, 377, 1887.
19. Ciamician, Zs. phys. Chem, B 6, 403, 1890.
20. А. А. Яковкин, О гидролизе хлора, Спб, 1898.
21. A. Werner, Zs. anorg. Chem, 3, 296, 1893.
22. F. Kohlrausch, Akad. de Wissensch., Berlin, 29, 572, 1902.
23. H. C. Jones, Hydrates in aqueous solutions, Washington, 1907.
24. H. C. Jones, The nature of solution, London, 1917.
25. E. Darmois, La solvatation es ions, Paris, 1946.
26. В. А. Плесков, Усп. химии, 16, 254, 1947.
27. А. Ф. Капустинский, Журн. физ. химии, 22, 761, 1948.
28. К. П. Мищенко, Журн. физ. химии, 26, 1736, 1952; 27, 36, 1953.
29. Архив АН СССР, Фонд 474, опись 3, № 472, лл. 20, 21.
30. В. А. Кистяковский, ЖРФ-ХО, ч. хим., 34, отд. II, в.1, 33, 1902.

Ю. И. Соловьев

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ В МОСКОВСКОМ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ ИМЕНИ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

22—29 февраля 1956 г. происходила очередная научно-техническая конференция, на которой обсуждались работы, выполненные в институте в 1955 г. Всего было сделано 60 докладов и среди них — ряд докладов на физико-химические темы.

В. В. Тарасов сделал доклад на тему: «Синтез структурных представлений о стекле». Исследование теплоемкости стекол при низких температурах и применение квантовой теории теплоемкости цепных структур приводит автора к следующим выводам:

1. Каркасами двух- и многокомпонентных стекол являются полимерные конденсаты из анионов. Сочетание анионов таково, что каркас оказывается состоящим из разветвляющихся цепей.

2. По химическому составу разветвляющиеся цепи каркаса следует отнести к неопределенным соединениям, бертоллидам. Наличие структуры разветвленных цепей препятствует кристаллизации и благоприятствует застекловыванию.

3. Сближение неорганических стекол с органическими полимерами, развиваемое в работах П. П. Кобеко, Стивенса и других, не вскрывает своеобразия структуры неорганических стекол. Для последних характерно, что анионный каркас вместе с катионами модификаторов образует одномерную основу структуры.

4. На основе квантовой теории теплоемкости установлено цепочечное строение (разветвленные цепи) у чистых стеклообразователей Al_2O_3, Sb_2O_3, Bi_2O_3, B_2O_3, подобное строению валентинита, т. е. орторомбической модификации; тем самым отвергается представление Захариазена о слоистой структуре B_2O_3-стекла. Отмечается, что излагаемые представления находят подтверждение в исследованиях Бургера (1952).

5. Представление о структуре неорганических стекол, как о сочетании разветвляющихся цепей, освещает многие физические и технологические особенности этих материалов. Так, например, оно объясняет наличие своеобразного дальнего порядка, подтверждаемого работами Рихтера, Брайтлинга и Херре (1953—1955), исследовавших SiO_2, B_2O_3. Вместе с тем указанные представления о структуре стекол позволяют достигнуть естественного согласования теоретических взглядов И. В. Гребенщикова и А. А Лебедева с концепциями Захариазена и Уоррена.

А. В. Гладков сделал сообщение о влиянии кремнеземистого модуля на скорость ультразвука в натрийсиликатных стеклах. Пользуясь составным пьезокварцевым вибратором, А. В. Гладков измерил зависимость скорости ультразвука от состава в системе SiO_2 — Na_2O при 15 и —196°C. Повышение содержания щелочи ведет к разобщению связей у силикатного каркаса и понижению скорости ультразвука. Дальнейшее повышение содержания щелочи ведет к заполнению октаэдрических пустот, повышению плотности упаковки и росту скорости ультразвука. Минимум скорости лежит между моно- и дисиликатом натрия. При составе 8 $Na_2O \cdot 92SiO_2$ скорость звука в стекле не зависит от температуры.

Н. А. Чернoплеков дал анализ успехов квантовой теории теплоемкости твердых тел. Важность выяснения динамики колебаний атомов твердого тела привела к развитию как теоретических, так и экспериментальных исследований зависимости теплоемкости от температуры вплоть до гелиевых температур. Н. А. Черноплеков ссылается на работы Хаустона, Лайтона, Монтролла, Гарленда и Джурье, Розенштока и других, в которых совершенствуется математический аппарат теории в направлении, намеченном Борном и Блекманом. Достигнуто уточнение теории для твердых тел: для простой кубической, гране- и объемоцентрированной гексагональной решеток. По мере развития экспериментальных данных о структуре твердых тел, указанное направление в теории теплоемкости позволяет уточнять методы расчета. Однако математические трудности ограничивают применимость теории к простейшим структурам. Второе направление в квантовой теории теплоемкости, связанное с работами В. В. Тарасова, применимо к значительно более широкому кругу веществ. При этом расчету поддаются как кристаллические тела с гетеродинамической связью частиц, так и аморфные, стекловидные структуры. Теория В. В. Тарасова широко используется для выяснения структуры твердых и аморфных тел. В этом отношении особенно полезно применение ее к аморфным материалам, к которым другие методы исследования структур оказываются лишь ограниченно применимыми. Теория В. В. Тарасова позволила по данным о низкотемпературной теплоемкости выяснить структуру таких металлов, как Ga, As, Sb, Bi, Li, La, Zn, Cd, Sn, Hg и In. В том случае, когда гетеродинамическая структура является кристаллической и одноатомной, расчет температурной зависимости теплоемкости становится возможным как методами приведенной теории, так и методами Борна — Блекмана. Как показали работы Штокмайера и Гехта,

Крумхансла и Брунса, Канацу, Хоцо, применительно к этим объектам обе теории приводят к практически совпадающим результатам, что подтверждает правильность и совместимость их подходов к проблеме. Обе теории являются весьма ценным дополнением друг друга.

Н. Е. Хомутов в докладе «О влиянии коволюма и сольватации на термодинамические свойства растворенных веществ» развил новую теорию концентрированных растворов электролитов. Докладчик вводит понятие «активной концентрации», определяемое как отношение числа молей растворенного вещества к той части объема раствора, которая не занята сольватированными частицами растворенного вещества. На основании этого автор предложил уравнение для коэффициента активности, которое хорошо согласуется с опытными данными вплоть до концентраций 4 *моль/л*. Применение понятия активной концентрации к растворам неэлектролитов позволяет в хорошем согласии с опытными данными рассчитывать осмотическое давление весьма концентрированных растворов.

С. В. Горбачев и О. Б. Хачатурян сообщили об исследовании поляризации при электролизе обратимых окислительно-восстановительных систем. Установлено, что при окислении и восстановлении системы, состоящей из водных растворов ферро- и феррицианидов, зависимость силы тока от состава в условиях постоянства потенциала проходит через ярко выраженный максимум. Рассматривая эту зависимость как результат концентрационной поляризации, авторы получили уравнение, которое охватывает опытные данные на всем диапазоне концентраций и поляризаций. Правильность постановки вопроса подтверждается исследованием энергии активации процессов и выяснением влияния перемешивания раствора.

Р. М. Васенин рассмотрел вопрос о водородном перенапряжении на электродах из разных металлов. По мнению докладчика, отмечаемое Н. И. Кобозевым влияние адсорбции атомов водорода на поверхности металла является не единственным фактором, определяющим перенапряжение. Второй фактор составляет разность потенциалов на границе металла с раствором. С ростом последней линейно повышается перенапряжение. Указанную разность потенциалов на границе металла с раствором докладчик определяет как разность между нормальным потенциалом и потенциалом нулевого заряда.

В. Г. Хомяков, Н. Г. Бахчисарайцьян, А. П. Томилов доложили об исследовании анодных процессов при электролизе щелочных растворов ацетона с получением пинакона. Наблюдаемую эпизодически депассивацию никелевых анодов авторы объясняют тем, что на аноде образуются углекислота, уксусная и муравьиная кислоты. Образование кислот снижает щелочность раствора и депассивирует никелевый анод. Авторы привели схему реакций, протекающих с участием радикалов, что позволило с хорошей точностью рассчитывать наблюдаемые процессы.

М. Х. Карапетьянц в своем докладе «Методы сравнительного расчета тепловых эффектов» на частном примере теплот образования различных соединений изложил развиваемые им методы сравнительного расчета различных свойств. На многочисленных примерах было показано, что эти методы охватывают обширный экспериментальный материал, позволяя просто и с достаточной точностью вычислить энергетические характеристики разнообразных химических и физических процессов при различных условиях их протекания.

В прениях по этому докладу В. Н. Юнг (МХТИ) указал, что доложенные методы расчета полезны для вычисления свойств в силикатных системах. А. П. Пурмаль (ИХФ АН СССР) и В. А. Медведев (ВНИГИ) отметили, что методы М. Х. Карапетьянца с успехом могут быть использованы и используются уже для вычислений как термохимических характеристик, так и других разнообразных свойств: энергий активации, собственных частот колебаний, межатомных расстояний, пределов воспламенения (диссертация А. Н. Баратова, МХТИ) и других свойств. С. В. Горбачев (МХТИ) указал, что в литературе известны многочисленные уравнения, являющиеся частными примерами способов, разработанных М. Х. Карапетьянцем. Но работу последнего следует рассматривать как первую общую теорию методов сравнительного расчета.

М. Х. Карапетьянц во втором докладе изложил и проиллюстрировал приближенный метод расчета зависимости температуры кипения от давления в гомологических рядах, являющийся частным примером одного из методов сравнительного расчета, развиваемых докладчиком.

С. И. Дракин свое сообщение «Электродиффузия в жидком сплаве калий—натрий» посвятил экспериментальному исследованию малоизученного явления—перемещения компонентов металлического сплава при пропускании постоянного электрического тока. Опыты проводились в изогнутой в виде спирали стеклянной трубке длиной 40 *см* при 100°. В изученном сплаве, содержащем 3 % Na, натрий диффундирует к аноду. Через 100 час. пропускания тока устанавливается стационарное распределение натрия в сплаве. Для стационарного распределения хорошо соблюдается выведенное автором уравнение

$$\ln \frac{c_1}{c_2} = K \frac{\Delta E}{T},$$

где c_1 и c_2 — концентрации компонентов на границах участка сплава, на котором имеет место падение напряжения ΔE, T—абсолютная температура. Постоянная K на основании выполненных измерений равна 3500. Интересно, что для таких родственных компонентов, как натрий и калий, константа электродиффузии K приблизительно в десять раз больше, чем в системе натрий — ртуть, в которой компоненты различаются значительно сильней.

И. В. Петрянов и В. А. Ревин доложили о разделении фракций полимеров методом термодиффузии. Опыты проводились с колонкой, имеющей щель высотой 40 *см* и шириной 0,7 *мм*. Молекулярное фракционирование перхлорвинила и полиметилметакрилата достигало 15%. Рассмотрена теория процесса. Полученные уравнения удовлетворительно согласуются с опытными данными. Расчеты показали, что уменьшение ширины щели может обеспечить более высокое разделение фракций полимеров.

Б. Н. Судариков изложил результаты исследований растворимости комплексных салицилатов урана и тория при различных температурах, кислотностях среды и растворителях. Систематическое исследование указанных факторов позволило установить режим наиболее эффективного разделения урана и тория через образование салицилатных комплексов.

В. И. Елинек и В. Д. Матвеев сообщили, что получение термограммы кипения жидкостей позволяет не только определить их чистоту, но и найти температуру кипения чистого растворителя. Метод авторов после соответствующей проверки был использован для определения температур кипения ряда кремнийорганических соединений.

Э. А. Кириченко показал, что методом инфракрасной спектрографии удается раскрыть механизм взаимодействия алкидных смол и нитроцеллюлозы с силанами и эфирами ортокремневой кислоты.

А. А. Воробьев теоретически рассмотрел действие жесткого γ-излучения Co^{60} на высокомолекулярный полиэтилен $(CH_2)_n$. Установлено, что под действием излучения происходит сшивание цепочечных молекул по связям С—С. Оценкой эффективных сечений установлено, что основным процессом, ведущим к выбиванию атомов водорода из цепочки полимера является рождение пар электрон — позитрон, а не эффект Комптона на протонах, как это предполагалось ранее. Выяснена роль протонов, освобождающихся при рождении пар в процессе сшивания цепочек высокополимера.

Оживленные дискуссии, проходившие на Конференции, показали актуальность физико-химических методов и теоретических представлений для многих разделов химической технологии.

И. А. Касаткина

СОДЕРЖАНИЕ

Методы и техника физико-химического исследования

Дискуссия

Письма в редакцию

Библиография

Хроника

ИСПРАВЛЕНИЕ К СТАТЬЕ
Д. С. Циклиса

«О РАСЧЕТЕ ЛЕТУЧЕСТИ НЕКОТОРЫХ ГАЗОВ»

Журнал физической химии, 30, вып. 5, стр. 1182, 1956 г.

Напечатано	Должно быть
В уравнении (5) и (6) константа обозначена буквой c	Везде C
В сноске константа $B = 1421$ для 50°	Константа $B = -1421$ для 50°

Т-07384 Подписано к печати 30/VIII 1956 г. Печ. л. 19,86 + 1 вклейка Уч.-изд. л. 20,4
Формат бумаги 70×108$^{1}/_{16}$. Бум. л. $7^{1}/_{4}$ Зак. 569 Тираж 4300 экз.

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

22 руб. 50 коп.